

---

# Ceroxid-haltige Materialien als passive NO<sub>x</sub>-Adsorber: methodische Weiterentwicklungen und *in situ*-Untersuchungen des NO<sub>x</sub>-Einspeichermechanismus

---

**Ceria-containing materials as passive NO<sub>x</sub> adsorber: methodical developments and *in situ*-investigations of the NO<sub>x</sub> storage mechanism**

vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt zur Erlangung des Grades  
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

**Dissertation von Anastasia Filtschew, M.Sc.**

Erstgutachter/in: Prof. Dr. Christian Hess

Zweitgutachter/in: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold

Darmstadt 2018



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Chemie  
Eduard-Zintl-Institut für  
Anorganische und Physikalische Chemie

Ceroxid-haltige Materialien als passive NO<sub>x</sub>-Adsorber: methodische Weiterentwicklungen und *in situ*-Untersuchungen des NO<sub>x</sub>-Einspeichermechanismus

Ceria-containing materials as passive NO<sub>x</sub> adsorber: methodical developments and *in situ*-investigations of the NO<sub>x</sub> storage mechanism

vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt zur Erlangung des Grades Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

**Dissertation von Anastasia Filtschew, M.Sc.**

Erstgutachter/in: Prof. Dr. Christian Hess

Zweitgutachter/in: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold

Darmstadt 2018

**Tag der Einreichung: 29. März 2018**

**Tag der mündlichen Prüfung: 04. Juni 2018**

Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2018

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-74811

Veröffentlicht unter CC-BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>



---

# Erklärung zur Dissertation

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den 28. März 2018

---

(A. Filtschew)

---



---

# Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, dass die elektronische Version mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

Darmstadt, den 28. März 2018

---

(A. Filtschew)

---



---

## Zusammenfassung

---

Die Reduktion der  $\text{NO}_x$ -Emissionen der Diesel-Kraftfahrzeuge stellt eine besondere Herausforderung in der Abgasnachbehandlung dar. Der bisher in der Abgaskatalyse genutzte SCR-Katalysator behandelt die Stickoxide erst ab einer Temperatur von über  $200^\circ\text{C}$  effizient. Für tiefe Temperaturen ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) wird die Nutzung eines passiven  $\text{NO}_x$ -Adsorbers diskutiert. Der passive  $\text{NO}_x$ -Adsorber speichert die Stickoxide bei tiefen Temperaturen ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) ein und setzt sie ab  $200^\circ\text{C}$  wieder frei. Als ein möglicher passiver  $\text{NO}_x$ -Adsorber wird Edelmetall-beladenes Ceroxid vorgeschlagen.

In dieser Arbeit wurde der  $\text{NO}_x$ -Einspeichermechanismus von reinem Ceroxid und Edelmetall-beladenem Ceroxid, sowie die Stabilität der gebildeten  $\text{NO}_x$ -Spezies untersucht. Dazu wurden zunächst die charakteristischen Eigenschaften des Ceroxids bestimmt, indem verschiedene Ceroxid-Proben mit unterschiedlichen Kristallitgrößen und unterschiedlichen Defektmengen mittels spektroskopischer Methoden (Raman-, DRIFT-, UV-Vis-Spektroskopie), sowie Röntgenbeugung und  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen analysiert wurden. Durch die Kombination verschiedener Methoden konnte gezeigt werden, dass das Signal um  $250\text{ cm}^{-1}$  in der Raman-Spektroskopie einer Oberflächenschwingung des Ceroxids zugeordnet werden kann. In der Literatur wurde dieses Signal zuvor einer  $2\text{TA}$ -Schwingung des Ceroxids zugeordnet. Weiterhin stellte sich heraus, dass die Halbwertsbreite des  $\text{F}_{2g}$ -Signals aus der Raman-Spektroskopie nicht nur von der Kristallitgröße, sondern ebenfalls von der Menge an Defekten in der Probe abhängig war. Die Menge an Defekten im Ceroxid beeinflusste außerdem die mittels UV-Vis-Spektroskopie ermittelte Bandlücken-Energie.

Da der Fokus zur Untersuchung des  $\text{NO}_x$ -Einspeichermechanismus in dieser Arbeit auf der *in situ*-Raman-Spektroskopie lag, wurden die Messbedingungen für die Raman-Spektroskopie optimiert. So konnte gezeigt werden, dass der Raman-Laser bei einer stationären Probe Oberflächendefekte auf dem Ceroxid verursachte. Um die Kontaktzeit zwischen Laserspot und Probe zu minimieren und somit die Defektbildung zu verhindern, wurde die Probe mit Hilfe der Fluidized Bed-Methode kontinuierlich durchmischt. Die Durchmischung der Probe führte zu einer einheitlichen Probertemperatur, sowie zu geringeren Abweichungen zwischen Soll- und Ist-Temperatur. Außerdem stellten die erhaltenen Raman-Spektren auf Grund der kontinuierlichen Durchmischung der Probe eine Mittelung über die gesamte Probe dar. Die Mittelung über die gesamte Probe ermöglichte schließlich eine Erfassung von Korrelationen zwischen dem zeitlichen Verlauf der Raman-Signale und den  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen in der Gasphase.

Bei der Nutzung der Raman-Spektroskopie für die Charakterisierung von Proben muss außerdem die mögliche Absorption der Laserstrahlung in Betracht gezogen werden. Die Reduktion eines Metalloxids kann zu neuen UV-Vis-Absorptionsbanden führen, welche wiederum die Raman-Spektroskopie beeinflussen. Der Einfluss solcher Absorptionsbanden kann durch die Kombination von UV-Vis- und Raman-Spektroskopie untersucht werden. Anhand der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in Ceroxid konnte die Bildung einer neuen Absorptionsbande auf Grund der Reduktion der Probe beobachtet werden. Die Ergebnisse zeigten, dass bei einer Absorptionsänderung von lediglich 10% die Raman-Intensität auf bis zu ein Drittel herabfiel. Um die tatsächlichen zeitlichen Verläufe der Raman-Signale verfolgen zu können, mussten daher die Raman-Spektren absorptionskorrigiert werden. Obwohl die auf der Kubelka-Munk-Theorie basierende Korrektur ebenfalls große Intensitätsänderungen für geringe Veränderungen im Bereich kleiner Absorptionen voraussagt, führte diese Korrektur im Vergleich zu anderen Absorptionskorrekturen zu den größten Abweichungen. Die üblicherweise verwendete Normierung auf die  $\text{F}_{2g}$ -Phononen-Mode hingegen zeigte eine zunehmende Abweichung mit zunehmendem spektralen Abstand des untersuchten Signals zur Position des  $\text{F}_{2g}$ -Signals. Um diese Diskrepanzen zu reduzieren, wurde eine neue Wellenlängen-abhängige Absorptionskorrektur entwickelt. Diese neue Wellenlängen-abhängige Absorptionskorrektur erwies sich zudem nicht nur bei schwach absorbierenden Proben, sondern auch bei stark absorbierenden Proben, wie Edelmetall-beladenem Ceroxid, als nützlich.

Das Ceroxid ist ein wichtiges  $\text{NO}_x$ -Speichermaterial, welches häufig in Kombination mit Barium oder Zirkonium verwendet wird. Um den  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_2$ -Einspeichermechanismus in das reine Ceroxid zu untersuchen, wurde die *in situ*-Raman-Spektroskopie mit der FT-IR-Gasphasenanalyse kombiniert. Dabei stellte sich heraus, dass die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung nicht nur unter Beteiligung der Ceroxid-Oberfläche, sondern auch des Ceroxid-Volumens stattfand. Neben der Bildung von

---

Nitrat und Nitrit wurde in der Raman-Spektroskopie eine Verschiebung des  $F_{2g}$ -Signals und somit die Zunahme von Sauerstoffleerstellen im Volumen beobachtet. Weiterhin lieferte die Raman-Spektroskopie erstmals den Beweis, dass Oberflächensauerstoff (Ce-O) an der  $NO_x$ -Einspeicherung beteiligt waren. Dieser Oberflächensauerstoff spielte eine Schlüsselrolle bei der  $NO_x$ -Einspeicherung, da dessen Menge die  $NO_x$ -Speicherkapazität stark beeinflusste. Die Reduktion der Probe vor der  $NO_x$ -Einspeicherung führte zu einer geringeren Menge an Oberflächensauerstoff und somit zu einer geringeren  $NO_x$ -Speicherkapazität. War während der  $NO_x$ -Einspeicherung ein starkes Oxidationsmittel, wie z. B.  $NO_2$ , zugegen, hatte die Reduktion der Probe einen geringeren Einfluss auf die  $NO_x$ -Speicherkapazität, da mit Hilfe des  $NO_2$  neuer Oberflächensauerstoff gebildet wurde. Für die  $NO$ -Einspeicherung hingegen wurden neue Reaktionswege postuliert, bei denen Gasphasen-Sauerstoff aktiviert wurde, um ionisches Nitrit umzuwandeln und neue  $NO_x$ -Adsorptionsstellen zu bilden. Die aktivierte Sauerstoff-Spezies konnte jedoch kein Peroxid sein, da keine Korrelation zwischen den Peroxiden und den gebildeten Nitrit- und Nitrat-Spezies gefunden wurde. Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen wurde schließlich ein Mechanismus für die  $NO$ - und  $NO_2$ -Einspeicherung aufgestellt. Um die Stabilität der gebildeten  $NO_x$ -Spezies auf dem Ceroxid zu untersuchen, wurden zudem  $NO_x$ -Desorptionsexperimente durchgeführt. Die  $NO_x$ -Desorption bei Temperaturen von  $\leq 200^\circ\text{C}$  führte vorwiegend zur Freisetzung der gebildeten Nitrite. Da bei der  $NO/NO_2$ -Einspeicherung in reduktiv behandeltes Ceroxid insbesondere Nitrite gebildet wurden, desorbierten bereits 60% des eingespeicherten  $NO_x$  bei Temperaturen von  $\leq 200^\circ\text{C}$ . Außerdem wurde ein Teil der Nitrite zu Nitraten umgewandelt. Die  $NO_2$ -Einspeicherung hingegen führte vorwiegend zur Bildung von Nitraten. Ein Großteil der Nitrate desorbierte bei Temperaturen von  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ . Bis zu einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  waren insgesamt 85–94% des eingespeicherten  $NO_x$  desorbiert.

Die Beladung des Ceroxids mit einem Edelmetall (EM) führte zwar zur Abnahme des Oberflächensauerstoffs, jedoch stieg die  $NO_x$ -Speicherkapazität bei den Platin-beladenen Ceroxid-Proben an. Die Palladium-beladenen Ceroxid-Proben wiesen eine ähnliche Speicherkapazität wie die reinen Ceroxid-Proben auf. Auf dem Ceroxid lagen die Edelmetalle als ein Gemisch aus metallischem Edelmetall und Edelmetalloxid vor, wobei die Vorbehandlung die Größe und Zusammensetzung der Edelmetall-Partikel beeinflusste. Das Edelmetalloxid fungierte als Sauerstoffquelle für die  $NO_x$ -Einspeicherung und wurde zu metallischem Edelmetall reduziert. Zu beachten ist zudem, dass die Exposition mit  $NO_2$  zu einer schnelleren Reduktion des Platinoxids als im Falle von  $NO$  führte. Die beobachtete Erhöhung der  $NO_x$ -Speicherkapazität wurde insgesamt auf die Reduktion des Platinoxids und auf eine Aktivierung von Gasphasen-Sauerstoff zurückgeführt. Das Palladium-beladene Ceroxid zeigte ähnliche Effekte wie das Platin, jedoch waren diese im Vergleich zum Platin stark abgeschwächt. Der  $NO_x$ -Einspeichermechanismus der EM/ $CeO_2$ -Proben verlief dabei ähnlich zum reinen Ceroxid. Durch einen Synergieeffekt des Edelmetalls mit dem Ceroxid wurden zudem neue Reaktionswege für die  $NO_x$ -Einspeicherung zu Verfügung gestellt. Die Beladung des Ceroxids mit einem Edelmetall führte bei der  $NO_x$ -Desorption im Vergleich zum reinen Ceroxid zu einer erhöhten  $NO_x$ -Desorption bei Temperaturen von  $\leq 300^\circ\text{C}$ . Dies hatte wiederum zur Folge, dass das meiste  $NO_x$  bei  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  freigesetzt wurde. Das Palladium führte insgesamt zu einer Destabilisierung der  $NO_x$ -Spezies und somit zu höheren desorbierten Mengen an  $NO_x$  bis zu einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$ . Das Platin-beladene Ceroxid hingegen bildete neben destabilisierten  $NO_x$ -Spezies ebenfalls stabilere  $NO_x$ -Spezies aus, sodass bis zu einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  weniger  $NO_x$  als beim reinen Ceroxid freigesetzt wurde.

---

## Abstract

---

The reduction of NO<sub>x</sub> emissions from diesel vehicles is a major challenge in the exhaust aftertreatment. The SCR-catalyst, currently used in exhaust gas catalysis, only treats the nitrogen oxides efficiently at temperatures above 200°C. For low temperatures ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ), the use of a passive NO<sub>x</sub> adsorber is discussed, which stores the nitrogen oxides at low temperatures and releases NO<sub>x</sub> again at temperatures above 200°C. As a possible passive NO<sub>x</sub> adsorber a precious metal loaded ceria is suggested.

In this work the NO<sub>x</sub> storage mechanism of pure ceria and precious metal loaded ceria, as well as the stability of formed NO<sub>x</sub> species was investigated. For this purpose, characteristic ceria properties were determined by analyzing various ceria samples with distinct crystal sizes and distinct amounts of defects using optical spectroscopy (Raman, DRIFT, UV-vis), X-ray diffraction, and N<sub>2</sub> adsorption-desorption. The combination of different methods revealed, that the Raman feature at around 250 cm<sup>-1</sup> was related to a ceria surface vibration. In literature, the feature had been assigned to a 2TA vibration of the ceria. Furthermore, the half width of the F<sub>2g</sub> Raman feature was not only dependent on the crystal size but also on the number of ceria bulk defects. Moreover, the amount of defects correlated with the band gap values determined by UV-vis spectroscopy.

To investigate the NO<sub>x</sub> storage mechanism focus was put on the use of *in situ*-Raman spectroscopy. In a first step, the measurement conditions for Raman spectroscopy were optimized. As the Raman laser caused surface defects on a static sample, the influence of the laser radiation on the sample was minimized by continuous mixing of the sample using the fluidized bed method. The continuous mixing resulted in a homogeneous sample temperature and small deviations between the nominal and the actual temperature. Since accordingly the Raman spectra were averaged over the whole sample, representative correlations between the temporal evolution of Raman features and changes in the NO<sub>x</sub> gas phase concentration could be established.

When using Raman spectroscopy for structural characterization, data interpretation needs to take into account the possible absorption of radiation by the sample. For example, the reduction of metal oxides may result in new UV-vis absorption bands, which in turn may affect the Raman spectra. The influence of such changes in UV-Vis absorption on the Raman features was examined by the combination of UV-vis and Raman spectroscopy. Owing to the reduction of the ceria during NO<sub>2</sub> storage a new UV-vis absorption band was formed. As the results showed, a change in absorption of about 10% resulted in a decrease in Raman intensity of up to one-third. Therefore, to determine the corrected temporal evolution of the Raman features, the Raman spectra had to be corrected for absorption effects. Although the absorption correction based on the Kubelka-Munk theory predicts large intensity changes for small changes in the low-absorption region, it resulted in the largest deviations among different absorption corrections. On the other hand, the commonly used normalization by the F<sub>2g</sub> phonon mode showed increasing deviations with increasing spectral distance of the investigated feature from the position of the phonon mode. To reduce these discrepancies, a new wavelength-dependent absorption correction was introduced. This new wavelength-dependent absorption correction was still useable in the strong-absorption region, as demonstrated for precious metal loaded ceria.

Ceria is an important NO<sub>x</sub> storage material often used in combination with barium or zirconium. To elucidate the NO and NO<sub>2</sub> storage mechanism in ceria *in situ*-Raman spectroscopy was coupled with simultaneous FT-IR gas-phase analysis. The Raman spectra revealed not only information about the participation of the ceria surface but also the ceria volume. Besides the formation of nitrates and nitrites a red shift of the F<sub>2g</sub> mode and therefore an increase in the number of oxygen vacancies was observed. Furthermore, for the first time, Raman spectra provided direct evidence of the involvement of surface oxygen (Ce-O) in NO<sub>x</sub> storage. This surface oxygen played a key role for NO<sub>x</sub> storage, as its amount strongly influenced the NO<sub>x</sub> storage capacity. A reduction of ceria prior to NO<sub>x</sub> exposure resulted in a lower NO<sub>x</sub> storage capacity, as long as no strong oxidizing agent (e. g. NO<sub>2</sub>) was present to form new surface oxygen. In the case of NO storage, new reaction pathways were postulated describing the activation of gas-phase oxygen for ionic nitrite transformation and formation of new NO<sub>x</sub> adsorption sites. However, peroxides as activated oxygen species can be excluded, since no

---

correlation was found between peroxides and formed nitrate and nitrite species. Based on the results, a mechanism for NO and NO<sub>2</sub> storage in ceria was formulated. To investigate the stability of formed NO<sub>x</sub> species on ceria NO<sub>x</sub> desorption experiments were performed. During NO<sub>x</sub> desorption at ≤200°C most nitrites were released. Since during NO/NO<sub>2</sub> storage on reduced ceria predominantly nitrites were formed, 60% of the stored NO<sub>x</sub> desorbed below 200°C. Besides, part of the nitrites was transformed to nitrates. On the other hand, the storage of NO<sub>2</sub> in ceria resulted dominantly in the formation of nitrates, most of which were released at temperature between 300°C and 400°C. Overall, at a desorption temperature of 500°C 85–94% of the stored NO<sub>x</sub> was desorbed.

When ceria was loaded with a precious metal, the amount of surface oxygen decreased. However, for the Pt loaded ceria the NO<sub>x</sub> storage capacity increased, whereas the Pd loaded ceria had a similar NO<sub>x</sub> storage capacity as bare ceria. On ceria, the precious metals were present as a mixture of metallic and metal oxide particles. However, the composition and particle sizes were affected by the pretreatment. During NO<sub>x</sub> storage, the precious metal oxide acted as an oxygen source and was reduced to its metallic state. It should be noted that the exposure to NO<sub>2</sub> resulted in a faster reduction of platinum oxide and higher NO<sub>x</sub> storage capacity than the exposure to NO. Overall, the observed increase of the NO<sub>x</sub> storage capacity was not only caused by reduction of the platinum oxide but also by an activation of gas-phase oxygen. Palladium loaded ceria showed similar yet strongly attenuated effects as platinum loaded ceria. All in all, NO<sub>x</sub> storage in precious metal loaded ceria proceeded similarly to NO<sub>x</sub> storage in ceria, while a synergetic effect of the precious metal and ceria led to new reaction pathways for NO<sub>x</sub> storage. During NO<sub>x</sub> desorption, the loading of ceria with a precious metal resulted in a higher NO<sub>x</sub> desorption at temperatures below 300°C. As a result, most of the stored NO<sub>x</sub> was released at 200–300°C. The palladium generally destabilized the NO<sub>x</sub> species. Therefore, compared to pure ceria, a higher amount of released NO<sub>x</sub> was observed up to a temperature of 500°C. In contrast, platinum loaded ceria formed both destabilized and stabilized NO<sub>x</sub> species resulting in a lower overall amount of desorbed NO<sub>x</sub> up to a temperature of 500°C.



---

## Publikationen

### Mechanism of NO<sub>2</sub> storage in ceria studied by combined *in situ* Raman/FT-IR spectroscopy

A. Filtschew, D. Stranz und C. Hess, PhysChemChemPhys 2013, 15, 9066–9069.

### Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach

A. Filtschew, K. Hofmann und C. Hess, J. Phys. Chem. C 2016, 120 (12), 6694–6703.

### Interpretation of Raman Spectra of Oxide Materials: The Relevance of Absorption Effects

A. Filtschew und C. Hess, J. Phys. Chem. C 2017, 121 (35), 19280–19287.

### Unravelling the Mechanism of NO and NO<sub>2</sub> Storage in Ceria: The Role of Defects and Ce-O Surface Sites

A. Filtschew und C. Hess, Appl. Catal. B, eingereicht.

## Poster

### The influence of ceria defects on NO<sub>2</sub> storage in NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts

Anastasia Filtschew und Christian Hess, Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2015 (Weimar).

### New insight into ceria and its defects structure: A combined spectroscopic approach

Anastasia Filtschew und Christian Hess, Workshop on CeO<sub>2</sub>-Based Material in Catalysis and Electrochemistry 2015 (Rauischholzhausen).

### Combined spectroscopic studies on ceria and its defect structure

Anastasia Filtschew und Christian Hess, Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2016 (Weimar).



---

## Danksagung

---

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Leuten bedanken, die auf die ein oder andere Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank gilt hierbei Prof. Dr. Christian Hess für die Möglichkeit, dieses durchaus interessante Thema bearbeiten zu dürfen. Vor allem möchte ich mich für die zahlreichen Diskussionen, die gute Betreuung und für sein Vertrauen und Verständnis bedanken. Für mich war die Doktorarbeit eine schöne und lehrreiche Zeit, in der ich mich deutlich weiterentwickelt habe. Ohne Prof. Dr. Christian Hess wäre die Arbeit nicht das geworden, was sie heute ist.

Ein weiterer besonderer Dank gilt Claudia Jochem, die sich stets Zeit für die Mitarbeiter nimmt und immer ein offenes Ohr hat, unabhängig davon, ob es um Berufliches oder Privates geht. Die Arbeitsatmosphäre wäre ohne Dich nicht dieselbe.

Ebenfalls möchte ich meinen Kollegen Sandra Sänze, Nicolas Sobel, David Nitsche, Toni Groß, Marno Lohrenscheit, Marcel Heber, Karl Kopp, Philipp Waleska, Ann-Kathrin Elger, Christian Schilling, Philip Ruff, Simone Rogg und Sebastian Berka danken, die für jeden Spaß zu haben waren und ebenfalls viel zur positiven Arbeitsatmosphäre beigetragen haben. Ich hätte nur halb so viel Spaß ohne Euch gehabt. Die Ausflüge und Aktivitäten außerhalb der Arbeitszeiten waren mir immer wieder eine Freude und ich hätte sie nicht missen wollen. Ein zusätzlicher Dank gilt Nicolas Sobel für die Diskussionen und Hilfestellungen bei technischen Problemen, sowie für die Organisation zahlreicher spaßiger Aktivitäten. Ebenfalls möchte ich Karl Kopp für die Hilfestellungen bei technischen Problemen danken. Ann-Kathrin Elger und Marcel Heber danke ich für die vielen gemeinsamen Stunden in der Küche und während der Mittagspause. Die Mittagspausen mit Euch waren nie langweilig und haben mich immer wieder auf neue Ideen gebracht. Ein zusätzlicher Dank gilt ebenfalls Philipp Waleska, mit dem ich häufig diskutieren konnte und der ebenfalls immer wieder ein offenes Ohr hatte. Sandra Sänze möchte ich genauso für die zahlreichen Diskussionen und Hilfestellungen danken.

Weiterhin möchte ich meinen beiden ehemaligen wissenschaftlichen Hilfskräften Sebastian Berka und David Krüger, sowie meinen ehemaligen Praktikanten Valentina Hilberg, Jacqueline Löhr und Kai-Yang Lee für die tatkräftige Mitarbeit bedanken. Ein besonderer Dank gilt hierbei David Krüger, der mich nicht nur bei den Experimenten unterstützt hat, sondern mir ebenfalls beim Skripte schreiben eine große Hilfe war.

Haldor Topsøe und vor allem Pablo Beato danke ich dafür, dass mir die Möglichkeit gegeben wurde, für einen Monat nach Kgs. Lyngby in Dänemark zu kommen, um dort meine Experimente durchzuführen und den Aufbau des Fluidized Bed kennenzulernen. Juan Salvador Martinez Espin möchte ich dafür danken, dass ich für die Zeit meines Aufenthaltes in Kopenhagen sein Zimmer zum Übernachten nutzen durfte. Es war ein sehr schöner Aufenthalt mit vielen tollen Menschen, der mich in meiner Doktorarbeit ein ganzes Stück weiter gebracht hat.

Prof. Dr. Barbara Albert und vor allem Dr. Kathrin Hofmann danke ich für die XRD-Messungen, sowie Auswertung der Daten.

Bei Prof. Dr. Jörg Schneider und Silvio Heinschke möchte ich mich hingegen für die N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen bedanken.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie und meinen Freunden für die ganze Unterstützung, Aufmunterung und Geduld danken. Ohne Eure Unterstützung wäre diese Doktorarbeit nicht möglich gewesen. Ihr standet mir immer zur Seite, wenn ich mal wieder am verzweifeln war und habt mich immer wieder aufgebaut.



---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden im Abgas</b>	<b>4</b>
2.1	Selektive katalytische Reduktion (SCR) . . . . .	4
2.2	NO <sub>x</sub> -Speicher-Reduktions-Katalysator (NSR) . . . . .	5
2.3	Passive NO <sub>x</sub> -Adsorber (PNA) . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Experimentalteil</b>	<b>8</b>
3.1	CeO <sub>2</sub> - und EM/CeO <sub>2</sub> -Proben . . . . .	8
3.1.1	Synthese von CeO <sub>2</sub> . . . . .	8
3.1.2	Kommerzielle Proben . . . . .	8
3.1.3	Synthese von EM/CeO <sub>2</sub> . . . . .	8
3.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	9
3.2.1	Anregungswellenlänge 514,5 nm . . . . .	9
3.2.2	Anregungswellenlänge 770 nm . . . . .	10
3.3	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) . . . . .	10
3.3.1	Gasphasenanalyse . . . . .	10
3.3.2	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) . . . . .	11
3.4	UV-Vis-Spektroskopie . . . . .	11
3.5	Röntgenbeugung . . . . .	11
3.6	N <sub>2</sub> -Physisorption . . . . .	12
3.7	Messaufbau und Durchführung der NO <sub>x</sub> -Einspeicher- und NO <sub>x</sub> -Desorptionsexperimente . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Charakterisierung von Ceroxid mittels einer Kombination von spektroskopischen Methoden: Ceroxid und seine Defektstruktur</b>	<b>16</b>
4.1	Röntgenbeugung und N <sub>2</sub> -Physisorption . . . . .	16
4.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	18
4.3	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) . . . . .	21
4.4	UV-Vis-Spektroskopie . . . . .	22
4.5	Diskussion der Defektstrukturen unterschiedlicher Ceroxid-Proben . . . . .	26
4.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	32
<b>5</b>	<b>Notwendigkeit und Einfluss des Fluidized Bed auf die Untersuchungen</b>	<b>33</b>
5.1	Einfluss der Laserleistung auf das Cerdioxid . . . . .	33
5.2	Aufbau und Funktionsweise des Fluidized Bed . . . . .	34
5.3	Diskussion der Vor- und Nachteile des Fluidized Bed . . . . .	36
5.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	39
<b>6</b>	<b>Einfluss von Absorptionseffekten auf die Raman-Spektren und mögliche Korrekturmethode</b>	<b>41</b>
6.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	42
6.2	Absorptionseffekte des Ceroxids . . . . .	43
6.2.1	Absorptionsänderungen während der NO <sub>2</sub> -Einspeicherung . . . . .	43
6.2.2	Untersuchung der Absorptionskorrekturen . . . . .	46

6.2.3	Diskussion der Absorptionskorrekturen . . . . .	49
6.3	Absorptionseffekte der EM/CeO <sub>2</sub> -Proben . . . . .	51
6.3.1	Absorptionsänderungen während der NO <sub>2</sub> -Einspeicherung . . . . .	51
6.3.2	Diskussion der Absorptionskorrekturen . . . . .	52
6.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	52
<b>7</b>	<b>CeO<sub>2</sub> als passiver NO<sub>x</sub>-Adsorber</b>	<b>55</b>
7.1	Einfluss der Vorbehandlung auf die Defektstruktur des Ceroxids . . . . .	56
7.2	Mechanistische Untersuchungen der NO <sub>x</sub> -Einspeicherung in Ceroxid . . . . .	58
7.2.1	NO <sub>2</sub> -Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in oxidativ behandeltes Ceroxid . . . . .	58
7.2.2	NO <sub>2</sub> -Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in reduktiv behandeltes Ceroxid . . . . .	61
7.2.3	NO/NO <sub>2</sub> -Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in oxidativ behandeltes Ceroxid . . . . .	64
7.2.4	NO/NO <sub>2</sub> -Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in reduktiv behandeltes Ceroxid . . . . .	66
7.2.5	NO <sub>2</sub> - und NO-Einspeicherung ohne Sauerstoff bei 30°C in oxidativ behandeltes Ceroxid . . . . .	67
7.2.6	NO-Einspeicherung ohne Sauerstoff bei 200°C in oxidativ behandeltes Ceroxid . . . . .	70
7.2.7	Vergleich der NO <sub>2</sub> und NO/NO <sub>2</sub> -Einspeicherung in Ceroxid . . . . .	72
7.2.8	Diskussion der NO <sub>x</sub> -Einspeichermechanismen . . . . .	77
7.3	NO <sub>x</sub> -Desorptionseigenschaften des Ceroxids in Abhängigkeit der Defektstruktur und NO <sub>x</sub> -Gasphase . . . . .	80
7.3.1	NO <sub>x</sub> -Desorption nach der NO <sub>2</sub> -Einspeicherung in oxidativ behandeltes Ceroxid . . . . .	80
7.3.2	NO <sub>x</sub> -Desorption nach der NO <sub>2</sub> -Einspeicherung in reduktiv behandeltes Ceroxid . . . . .	82
7.3.3	NO <sub>x</sub> -Desorption nach der NO/NO <sub>2</sub> -Einspeicherung in oxidativ behandeltes Ceroxid . . . . .	85
7.3.4	NO <sub>x</sub> -Desorption nach der NO/NO <sub>2</sub> -Einspeicherung in reduktiv behandeltes Ceroxid . . . . .	87
7.3.5	Diskussion des NO <sub>x</sub> -Desorptionsverhaltens . . . . .	90
7.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	93
<b>8</b>	<b>EM/CeO<sub>2</sub> als passiver NO<sub>x</sub>-Adsorber</b>	<b>96</b>
8.1	Einfluss der Vorbehandlung auf die EM/CeO <sub>2</sub> -Proben . . . . .	97
8.2	Untersuchung der NO <sub>x</sub> -Einspeicherung in EM/CeO <sub>2</sub> . . . . .	100
8.2.1	NO <sub>2</sub> -Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in oxidativ behandeltes EM/CeO <sub>2</sub> . . . . .	100
8.2.2	NO <sub>2</sub> -Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in reduktiv behandeltes EM/CeO <sub>2</sub> . . . . .	103
8.2.3	NO/NO <sub>2</sub> -Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in oxidativ behandeltes EM/CeO <sub>2</sub> . . . . .	105
8.2.4	NO/NO <sub>2</sub> -Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in reduktiv behandeltes EM/CeO <sub>2</sub> . . . . .	108
8.2.5	Diskussion der NO <sub>x</sub> -Einspeicherung in EM/CeO <sub>2</sub> . . . . .	110
8.3	NO <sub>x</sub> -Desorptionseigenschaften des EM/CeO <sub>2</sub> in Abhängigkeit der Defektstruktur und NO <sub>x</sub> -Gasphase . . . . .	114
8.3.1	NO <sub>x</sub> -Desorption nach der NO <sub>2</sub> -Einspeicherung in oxidativ behandeltes EM/CeO <sub>2</sub> . . . . .	114
8.3.2	NO <sub>x</sub> -Desorption nach der NO <sub>2</sub> -Einspeicherung in reduktiv behandeltes EM/CeO <sub>2</sub> . . . . .	121
8.3.3	NO <sub>x</sub> -Desorption nach der NO/NO <sub>2</sub> -Einspeicherung in oxidativ behandeltes EM/CeO <sub>2</sub> . . . . .	126
8.3.4	NO <sub>x</sub> -Desorption nach der NO/NO <sub>2</sub> -Einspeicherung in reduktiv behandeltes EM/CeO <sub>2</sub> . . . . .	132
8.3.5	Diskussion des EM-Einflusses auf das NO <sub>x</sub> -Desorptionsverhalten . . . . .	137
8.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	143
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>145</b>
	<b>Literatur</b>	<b>153</b>

---

<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>164</b>
A.1	Zusätzliche Abbildungen . . . . .	164
<b>B</b>	<b>Wissenschaftlicher Lebenslauf</b>	<b>180</b>

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

### Chemische Formelzeichen

---

<b>Ag</b>	Silber
<b>Ar</b>	Argon
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Aluminiumoxid
<b>BaO</b>	Bariumoxid
<b>CaF<sub>2</sub></b>	Calciumfluorid
<b>Cd</b>	Cadmium
<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub></b>	Cyclohexan
<b>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	Cer(III)-nitrat Hexahydrat
<b>CeO<sub>2</sub></b>	Cerdioxid
<b>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Cer(III)-oxid
<b>C<sub>x</sub>H<sub>y</sub></b>	Kohlenwasserstoffe
<b>CO</b>	Kohlenstoffmonoxid
<b>CO<sub>2</sub></b>	Kohlenstoffdioxid
<b>CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	Harnstoff
<b>Cu</b>	Kupfer
<b>Fe</b>	Eisen
<b>Ge</b>	Germanium
<b>H<sub>2</sub></b>	Wasserstoff
<b>Hg</b>	Quecksilber
<b>HNCO</b>	Isocyansäure
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Wasser
<b>K<sub>2</sub>O</b>	Kaliumoxid
<b>La</b>	Lanthan
<b>LaB<sub>6</sub></b>	Lanthanhexaborid
<b>MgO</b>	Magnesiumoxid
<b>N<sub>2</sub></b>	Stickstoff
<b>NH<sub>3</sub></b>	Ammoniak
<b>N<sub>2</sub>O</b>	Distickstoffmonoxid



<b>NO</b>	Stickstoffmonoxid
<b>NO<sub>2</sub></b>	Stickstoffdioxid
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	Nitrit
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Nitrat
<b>NO<sub>x</sub></b>	Stickoxide
<b>O<sub>2</sub></b>	Sauerstoff
<b>Pd</b>	Palladium
<b>Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	Palladium(II)nitrat Dihydrat
<b>Pt</b>	Platin
<b>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	Tetraaminplatin(II)nitrat
<b>SO<sub>2</sub></b>	Schwefeldioxid
<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	Sulfat
<b>Te</b>	Tellur
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Vanadiumoxid
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Zirkoniumdioxid

---

#### Allgemeine Abkürzungen

---

$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\beta$	Gewichtungsfaktor
$\eta$	Koeffizient, der abhängig von der Art des optischen Übergangs ist
$\gamma$	Grüneisen-Parameter
$\Gamma$	natürliche Halbwertsbreite
$\lambda$	Luft-Kraftstoff-Verhältnis
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	Frequenz
$\theta$	Bragg-Winkel
$\rho$	Streuquerschnitt
$\omega_i(q)$	Phononendispersion der ausgewählten Mode in Abhängigkeit des Wellenvektors
$\Delta\omega_i(q)$	Verschiebung der Raman-Bande
$\Psi_\infty$	beobachtete Raman-Intensität
$a$	Gitterkonstante
<b>B</b>	Halbwertsbreite des jeweiligen Beugungsreflexes in Bogenmaß

---

---

<b>b. E.</b>	beliebige Einheiten
<b>bzw.</b>	beziehungsweise
<b>CZO</b>	Cer-Zirkonoxid
<b>D</b>	Kristallitgröße
<b>&lt;D&gt;</b>	durchschnittliche Kristallitgröße
<b>DRIFTS</b>	engl.: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, dt.: Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
<b>EM</b>	Edelmetall
<b>F<sub>2g</sub></b>	symmetrische Streckschwingung der CeO <sub>8</sub> -Einheiten im Ceroxid-Gitter
<b>FB</b>	Fluidized Bed
<b>F(R<sub>∞</sub>)</b>	Kubelka-Munk-Funktion
<b>FT-IR</b>	engl.: Fourier-Transform Infrared, dt.: Fourier-Transform-Infrarot
<b>FWHM</b>	engl.: Full Width at Half Maximum, dt.: volle Halbwertsbreite bei halber Maximalintensität
<b>GHSV</b>	engl.: Gas Hourly Space Velocity, dt.: Raumgeschwindigkeit des Gases pro Stunde
<b>G(R<sub>∞</sub>)</b>	Funktion zur Korrektur von Absorptionseffekten
<b>h</b>	Plancksches Wirkungsquantum
<b>I<sub>0</sub></b>	Raman-Laser-Intensität
<b>I(ω)</b>	Intensität der ausgewählten Mode
<b>K</b>	Kristallform abhängiger numerischer Faktor
<b>L</b>	Korrelationslänge
<b>LHWHM</b>	engl.: Left Half Width at Half Maximum, dt.: linke Halbwertsbreite bei halber Maximalintensität
<b>LNT</b>	engl.: Lean NO <sub>x</sub> Trap, dt.: magere NO <sub>x</sub> -Falle
<b>LTNA</b>	engl.: Low Temperature NO <sub>x</sub> Adsorber
<b>NSR</b>	engl.: NO <sub>x</sub> Storage Reduction, dt.: NO <sub>x</sub> -Speicher-Reduktion
<b>O<sub>i</sub>''</b>	Sauerstoff auf einem Zwischengitterplatz, zweifach negativ geladen
<b>PCM</b>	engl.: Phonon Confinement Model
<b>PNA</b>	engl.: Passive NO <sub>x</sub> Adsorber, dt.: Passiver NO <sub>x</sub> -Adsorber
<b>q</b>	Wellenvektor
<b>R<sub>∞</sub></b>	Reflexion einer unendlich dicken Probe
<b>R</b>	Reflexion
<b>S</b>	Streukoeffizient

---

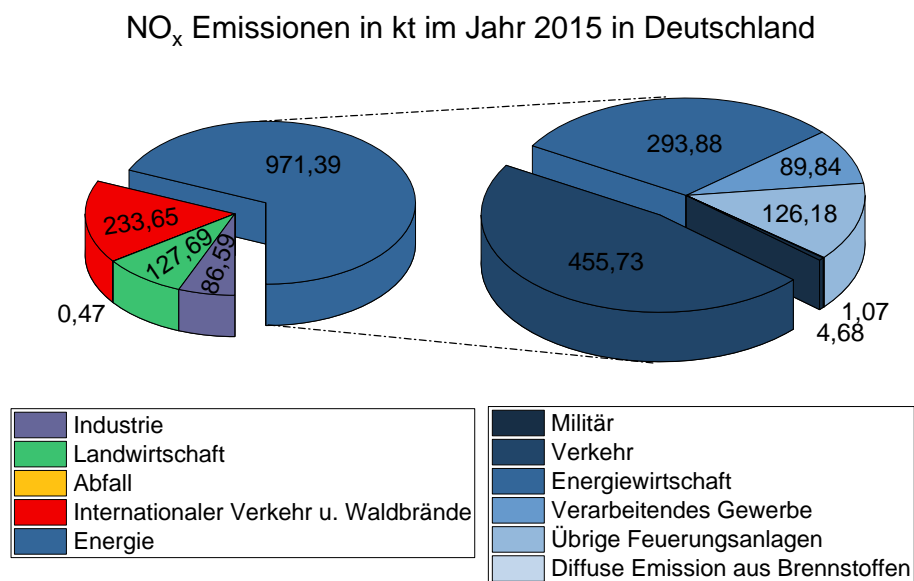
---

<b>SCR</b>	engl.: Selective Catalytic Reduction, dt.: selektive katalytische Reduktion
<b>SMSI</b>	engl.: Strong Metal Support Interaction
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskopie
<b><math>V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}</math></b>	zweifach positiv geladene Sauerstoffleerstelle
<b>Gew.-%</b>	Gewichtsprozent
<b>XRD</b>	engl.: X-Ray Diffraction, dt.: Röntgenbeugung
<b>z. B.</b>	zum Beispiel



## 1 Einleitung und Motivation

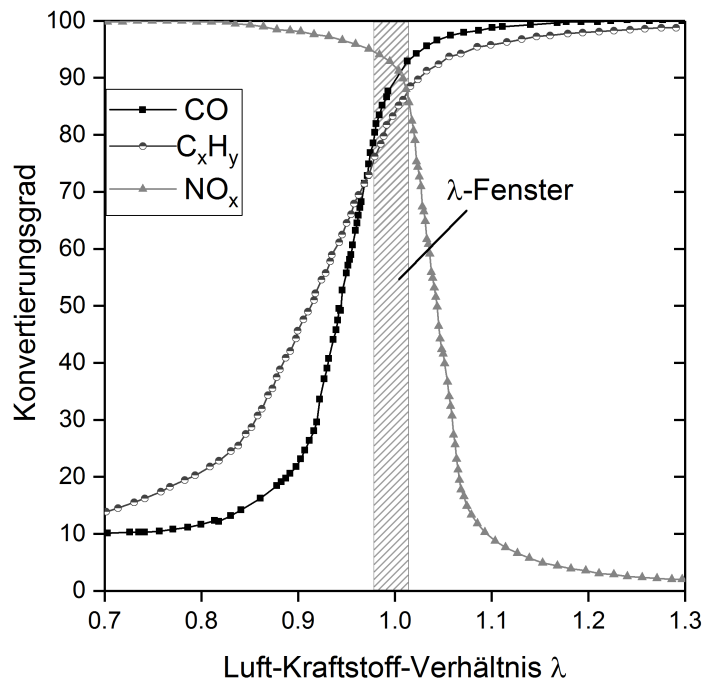
Im Zuge der Industrialisierung entstehen zunehmend Schadstoffemissionen, wie zum Beispiel Kohlenmonoxid (CO), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und Stickoxide (NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O). Stickoxide, kurz NO<sub>x</sub>, sind sowohl für den Menschen als auch die Umwelt schädlich. Im Jahr 2015 wurden in Deutschland insgesamt 1420 Kilotonnen Stickoxide emittiert. 971,39 Kilotonnen und somit 68,42% der gesamten NO<sub>x</sub>-Emissionen werden alleine dem Sektor Energie zugeschrieben, zu dem unter anderem auch der Verkehr zählt (siehe Abbildung 1). Der Verkehr wiederum machte mit 455,73 Kilotonnen knapp 47% der gesamten NO<sub>x</sub>-Emissionen im Jahr 2015 aus.<sup>[1]</sup> Umso wichtiger ist es somit die NO<sub>x</sub>-Emissionen des Verkehrs zu senken.



**Abbildung 1:** Anteile der NO<sub>x</sub>-Emissionen in kt aus verschiedenen Bereichen. Der Bereich Energie ist nochmals in weitere Unterbereiche unterteilt, deren Anteile im Bezug auf den Bereich Energie dargestellt sind.<sup>[1]</sup>

Eine besondere Herausforderung stellen unter anderem die NO<sub>x</sub>-Emissionen der Diesel-Kraftfahrzeuge dar. Seit September 2015 müssen neue Dieselfahrzeuge in der EU die Euro 6 Normen erfüllen. Das bedeutet, dass 80 mg NO<sub>x</sub> pro Kilometer emittiert werden dürfen. Jedoch hat sich gezeigt, dass Dieselfahrzeuge unter realen Fahrbedingungen durchschnittlich das Fünf- bis Siebenfache an Stickoxiden emittieren.<sup>[2]</sup> Um den Kraftstoff möglichst effizient im Dieselmotor zu verbrennen, erfolgt die Verbrennung im mageren Betrieb. Dies entspricht einem Luft-Kraftstoff-Verhältnis ( $\lambda$ ) größer eins (siehe Abbildung 2). Der höhere Sauerstoffanteil bei der Kraftstoffverbrennung führt jedoch zu einer höheren Emission an Stickoxiden. Diese Stickoxide werden aktuell mit so genannten SCR-Katalysatoren (engl.: Selective Catalytic Reduction, dt. selektive katalytische Reduktion), NSR-Katalysatoren (engl. NO<sub>x</sub> Storage Reduction catalysts, dt. NO<sub>x</sub>-Speicher-Reduktions-Katalysatoren) oder durch Kombinationen beider Systeme zu Stickstoff (N<sub>2</sub>) umgewandelt.<sup>[3]</sup> Ein Problem der NO<sub>x</sub>-Behandlung mit Hilfe des SCR-Katalysators besteht darin, dass Stickoxide erst über 200°C effizient zu Stickstoff umgewandelt werden. So benötigt zum Beispiel ein 4,4 L-Dieselmotor mindestens 150 s, um vor dem SCR-Katalysator im Abgas eine Temperatur von 200°C zu erreichen.<sup>[4]</sup> Folglich kommt es während des Kaltstartes des Dieselmotors zu hohen NO<sub>x</sub>-Emissionen. Um dieses Problem zu umgehen, wird aktuell der SCR-Katalysator mit einem NSR-Katalysator kombiniert.<sup>[3]</sup> Der NSR-Katalysator arbeitet schon bei tiefen Temperaturen und übernimmt somit die Umwandlung der Stickoxide während der Kaltstartphase. Die Stickoxide werden dabei unter mageren Bedingungen ( $\lambda > 1$ ) als Nitrite und Nitrate in einem Speichermaterial des NSR-Katalysators eingespeichert. Ist das Speichermaterial des NSR-Katalysators gesättigt, muss dieser regeneriert werden, indem für einige Sekunden auf einen leicht fetten Betrieb ( $\lambda < 1$ ) umgeschaltet wird. Während des fetten Betriebs werden die Nitrate und Nitrite im Speichermaterial wieder

zu Stickoxiden zersetzt. Die Stickoxide werden anschließend mit Hilfe von unverbrannten Kohlenwasserstoffen ( $C_xH_y$ ), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff ( $H_2$ ) am Edelmetall des NSR-Katalysators zu  $N_2$  umgewandelt.<sup>[5–8]</sup> Somit erfordert der NSR-Katalysator einen ständigen Wechsel zwischen magerem und fettem Betrieb.



**Abbildung 2:** Konvertierung der Schadstoffe in Abhängigkeit des Luft-Kraftstoff-Verhältnisses, sowie Kennzeichnung des Lambda-Fensters.<sup>[9]</sup>

Es ist jedoch gewünscht, die  $NO_x$ -Einspeicherung und Regeneration des Speichermaterials stets unter mageren Bedingungen durchzuführen. Eine Möglichkeit besteht darin, den SCR-Katalysator mit einem passiven  $NO_x$ -Adsorber (PNA) zu kombinieren. Diese Lösung wurde bereits im Jahr 2001 von der Ford Motor Company erwähnt.<sup>[10]</sup> Die Aufgabe des passiven  $NO_x$ -Adsorbers besteht darin, die Stickoxide unter mageren Bedingungen ( $\lambda > 1$ ) und bei tiefen Temperaturen ( $< 200^\circ C$ ) in einem Material einzuspeichern und bei Temperaturen über  $200^\circ C$ , ebenfalls unter mageren Bedingungen, über Desorptionsprozesse wieder freizusetzen. Im Gegensatz zum NSR-Katalysator werden beim passiven  $NO_x$ -Adsorber die freigesetzten Stickoxide nicht direkt zu Stickstoff umgewandelt, sondern wandern weiter zum SCR-Katalysator. Erst in diesem findet dann die Umwandlung der Stickoxide zu Stickstoff statt.<sup>[11]</sup> Der passive  $NO_x$ -Adsorber ist also hingegen zum NSR-Katalysator kein selbstständig arbeitendes Katalysator-System, das die  $NO_x$ -Umwandlung übernimmt.

Als Speichermaterialien für die Einspeicherung von  $NO_x$  werden Metalloxide verwendet.<sup>[9]</sup> In der Literatur wurden bereits verschiedene Metalloxide diskutiert, wie zum Beispiel Bariumoxid<sup>[12–20]</sup>, Kaliumoxid<sup>[17, 21]</sup>, Aluminiumoxid<sup>[22, 23]</sup>, Ceroxid<sup>[11, 13, 20, 23–26]</sup> und Kombinationen aus Barium- und Ceroxid<sup>[13, 15, 20, 25, 27]</sup>. Bariumoxid speichert Stickoxide in einem Bereich von  $200–400^\circ C$ <sup>[19]</sup> und Kaliumoxid in einem Bereich von  $150–400^\circ C$ <sup>[17]</sup> ein. Da beide Metalloxide keine Einspeicherung der Stickoxide während der Kaltstartphase ( $< 200^\circ C$ ) ermöglichen, sind sie alleine als passive  $NO_x$ -Adsorber ungeeignet. Platin geträgert auf Aluminiumoxid speichert zwar Stickoxide bei Temperaturen  $< 200^\circ C$  ein, jedoch werden in der ersten Minute bei  $180^\circ C$  maximal 60% der Stickoxide eingespeichert. Bei tieferen Temperaturen ist die  $NO_x$ -Speichereffizienz noch niedriger und beträgt bei  $80^\circ C$  in der ersten Minute nur noch etwa 30%.<sup>[22]</sup> Ceroxid hingegen besitzt den Vorteil, dass es bereits bei Raumtemperatur Stickoxide einspeichert.<sup>[26]</sup> So konnten Theis *et al.* mit einem System aus Palladium und Platin geträgert auf Ceroxid während der ersten 200 Sekunden, in denen die Abgastemperatur auf  $200^\circ C$  ansteigt, eine  $NO_x$ -Speichereffizienz von bis zu 89% erreichen.<sup>[11]</sup>

---

Die Aufklärung des NO<sub>x</sub>-Speichermechanismus und somit der Eigenschaften des Ceroxids, die zur NO<sub>x</sub>-Einspeicherung beitragen, kann bei der Entwicklung neuer Speichermaterialien beziehungsweise passiver NO<sub>x</sub>-Adsorber weiterhelfen. Auf Grund dessen lag der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung des NO<sub>x</sub>-Einspeichermechanismus des Ceroxids bei tiefen Temperaturen mit Hilfe der optischen Spektroskopie, sowie deren methodischer Weiterentwicklung.

In der Arbeit wurden zunächst Ceroxid-Proben mit unterschiedlichen Kristallitgrößen hergestellt. Die synthetisierten Proben und weitere kommerzielle Proben wurden dann mittels optischer Spektroskopie (Raman, DRIFTS, UV-Vis), XRD (engl.: X-Ray Diffraction) und N<sub>2</sub>-Physisorptions-Experimenten auf ihre charakteristischen Eigenschaften hin untersucht. Zusätzlich wurde überprüft, ob durch die Kombination dieser Methoden weitere Informationen und Korrelationen gefunden werden können (siehe Kapitel 4).

Der Fokus der Untersuchungen zur NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in Ceroxid lag auf der *in situ*-Raman-Spektroskopie, wobei zusätzlich die Gasphasenzusammensetzung mit Hilfe der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) verfolgt wurde. Um eine Beschädigung oder Aufheizung der Probe durch die Laserstrahlung zu vermeiden und somit eine eventuelle Beeinflussung der Ergebnisse zu verhindern, wurde zur Messung der Ramanspektren das Fluidized Bed-Prinzip<sup>[28]</sup> eingeführt. Durch das ständige Durchmischen der Probe wird so die Kontaktzeit des Lasers mit der Probe begrenzt. Bei einer ausreichenden Reduzierung der Kontaktzeit wird schließlich eine Beschädigung oder Aufheizung der Probe verhindert (siehe Kapitel 5).<sup>[28]</sup> Die Ramanspektren können zusätzlich noch durch Absorptionseffekte beeinflusst werden. Auf Grund dessen wurde die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in Ceroxid quasi simultan mit Raman- und UV-Vis-Spektroskopie auf Absorptionseffekte untersucht und unterschiedliche Absorptions-Korrekturmethoden auf deren Anwendbarkeit diskutiert. Neben vorhandenen Korrekturmethoden wurde ebenfalls eine neue Korrekturmethode entwickelt (siehe Kapitel 6).

Da die eingespeicherte Menge an NO<sub>x</sub> in Ceroxid stark von der verwendeten NO<sub>x</sub>-Komponente abhängt,<sup>[11]</sup> wurde die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung sowohl für NO als auch NO<sub>2</sub> untersucht. Um ebenfalls den Einfluss von Defekten in die Untersuchungen miteinzubeziehen, wurde das Ceroxid vor der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung entweder oxidativ oder reduktiv behandelt. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde dann ein NO- und NO<sub>2</sub>-Einspeichermechanismus postuliert und diskutiert (siehe Kapitel 7). Im nächsten Schritt wurde das Ceroxid mit Pt oder Pd beladen und der Einfluss der Edelmetalle mit Hilfe der Raman-Spektroskopie untersucht (siehe Kapitel 8). Dabei wurde der Fokus auf die Funktion und den Einfluss der Edelmetalle auf die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung bei tiefen Temperaturen gelegt.

---

## 2 Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden im Abgas

---

### 2.1 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

---

Eine Möglichkeit, um Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) im Abgas zu reduzieren, ist die selektive katalytische Reduktion (engl.: selective catalytic reduction, SCR). Bei der selektiven katalytischen Reduktion werden die Stickoxide an einem Katalysator mit Hilfe eines Reduktionsmittels zu Stickstoff, Wasser und Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Im Allgemeinen wird zwischen passiven und aktiven SCR-Katalysatoren unterschieden. Bei den passiven SCR-Katalysatoren werden zur Reduktion der Stickoxide die im Abgas vorhandenen Kohlenwasserstoffe verwendet, wohingegen beim aktiven SCR-Katalysator ein Reduktionsmittel hinzugegeben wird.<sup>[9]</sup> Heutzutage ist die Zugabe von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) als Reduktionsmittel üblich und es wird dann von einem Ammoniak-SCR-Katalysator gesprochen. Da Ammoniak giftig ist, wird es nicht direkt eingesetzt, sondern über eine ungiftige Harnstoffwasserlösung zur Verfügung gestellt, welche auch als „AdBlue®“ bekannt ist. Der Harnstoff ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) wird dabei zunächst über die Thermolyse zu  $\text{NH}_3$  und Isocyanäure ( $\text{HNCO}$ ) umgewandelt (Gleichung 1). Die Isocyanäure reagiert dann mit Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) über Hydrolyse weiter zu  $\text{NH}_3$  und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) (Gleichung 2).<sup>[24, 29]</sup>



In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Stickoxide im Abgas können mit dem Ammoniak anschließend unterschiedliche Reaktionen stattfinden:



Die Reaktionen von reinem Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) oder Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) mit  $\text{NH}_3$  (Gleichung 3 und 4) verlaufen langsamer als die Reaktion von stöchiometrisch eingesetztem  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  (Gleichung 5), weshalb Gleichung 5 auch als „fast SCR reaction“ bezeichnet wird. Da eine möglichst schnelle  $\text{NO}_x$ -Konvertierung erwünscht ist, wird versucht, eine stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  im Abgas zu erhalten. Folglich wird ein Oxidationskatalysator zur Umwandlung von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  vor den SCR-Katalysator geschaltet.<sup>[9, 29]</sup>

Die Verwendung eines SCR-Katalysators zur Behandlung der Stickoxide hat jedoch einige Nachteile. So zersetzt sich der Harnstoff erst ab einer Temperatur von  $152^\circ\text{C}$ .<sup>[30]</sup> Folglich ist unter der Verwendung der Harnstoffwasserlösung als Reduktionsmittel eine Behandlung der Stickoxide unterhalb von  $152^\circ\text{C}$  nicht möglich. Zudem findet eine effiziente Umwandlung der Stickoxide erst ab einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  statt.<sup>[31]</sup> Bei einer zu hohen Temperatur im Katalysator entsteht als unerwünschtes Nebenprodukt hingegen Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) oder es kommt zur Ammoniakoxidation.<sup>[29, 32]</sup> Ein weiteres Problem besteht darin, dass die Harnstoffwasserlösung genau dosiert werden muss. Bei einer zu niedrigen Dosierung nimmt die  $\text{NO}_x$ -Konvertierung ab. Wird wiederum zu viel Harnstoffwasserlösung eingespritzt, kommt es zu einem Ammoniakslupf und Ammoniak tritt als zusätzlicher Schadstoff in die Umwelt aus.<sup>[31, 32]</sup>

Heutzutage werden üblicherweise Vanadiumoxid-basierende ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) Katalysatoren und Eisen- oder Kupferzeolithe als SCR-Katalysatoren verwendet. Dabei haben die verschiedenen Katalysatoren unterschiedliche Vor- und Nachteile.<sup>[3, 29]</sup> Der Vanadiumoxid-Katalysator besitzt gegenüber den Cu- und Fe-Zeolithen eine bessere Schwefeldioxid-Resistenz. Fe-



Zeolithe wiederum zeigen eine gute Leistungsfähigkeit und akzeptable Stabilität bei höheren Temperaturen. Cu-Zeolithe hingegen haben eine bessere Aktivität bei tiefen Temperaturen und adsorbieren gegenüber Fe-Zeolithen mehr Ammoniak, was die Leistungsfähigkeit steigert. Im Allgemeinen hängt jedoch die Leistungsfähigkeit eines SCR-Katalysators von mehreren Faktoren ab, wie z. B. von der Metallbeladung, dem verwendeten Zeolith-Typen und der Synthese selbst.<sup>[29]</sup>

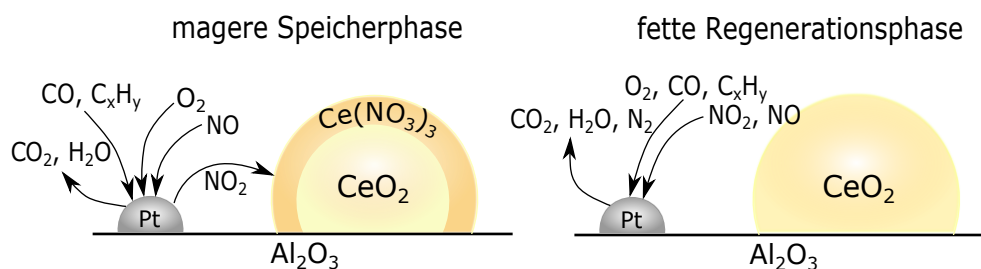
## 2.2 NO<sub>x</sub>-Speicher-Reduktions-Katalysator (NSR)

Eine weitere Möglichkeit, um Stickoxide im Abgas zu behandeln, ist die Verwendung von NO<sub>x</sub>-Speicher-Reduktions-Katalysatoren (NSR, engl.: NO<sub>x</sub> storage reduction). Diese Art von Katalysatoren ist ebenfalls unter dem Akronym LNT (engl.: lean NO<sub>x</sub> trap, dt.: magere NO<sub>x</sub>-Falle) bekannt.<sup>[9]</sup> Ein Beispiel für den Aufbau und die Funktionsweise eines NSR-Katalysators ist in Abbildung 3 dargestellt.

Wie der Name des Katalysators bereits verrät, werden bei dieser Art von Katalysator die Stickoxide zunächst in einem Material eingespeichert, welches für gewöhnlich aus Metalloxiden besteht, wie z. B. Bariumoxid (BaO)<sup>[12–20]</sup>, Kaliumoxid (K<sub>2</sub>O)<sup>[17, 21]</sup>, Cerdioxid (CeO<sub>2</sub>)<sup>[11, 13, 20, 23–26]</sup> und Kombinationen aus BaO und CeO<sub>2</sub><sup>[13, 15, 20, 25, 27]</sup>. Das Speichermaterial selbst ist auf einem Träger aufgebracht, wie z. B. Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung erfolgt zunächst unter mageren Bedingungen ( $\lambda > 1$ ) und wird deshalb magere Speicherphase genannt. NO<sub>x</sub> wird dabei unter der Bildung von Nitraten (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) und Nitriten (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) auf den Metalloxiden eingespeichert. Auf dem NSR-Katalysator ist zusätzlich noch ein Edelmetall, wie z. B. Platin (Pt), aufgebracht. Dieses wandelt mit Hilfe von Sauerstoff (O<sub>2</sub>) das NO zu NO<sub>2</sub> um, welches besser als NO eingespeichert werden kann.<sup>[11]</sup> Die Einspeicherung von NO<sub>2</sub> führt dabei vorwiegend zur Bildung von Nitraten,<sup>[18, 26]</sup> welche stabiler als Nitrite sind. Neben der Oxidation von NO werden am Pt ebenfalls unverbrannte Kohlenwasserstoffe (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) und CO zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxidiert. Die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung unter mageren Bedingungen erfolgt in etwa 60 Sekunden lang.<sup>[9]</sup>

Auf Grund der hohen Stabilität der Nitrate muss das Speichermaterial unter fetten Bedingungen ( $\lambda < 1$ ) regeneriert werden. Dabei dauert die Regenerationsphase etwa zwei Sekunden und wird fette Regenerationsphase genannt. Während dieser Phase kommt es zur Zersetzung der Nitrate und Nitrite auf der Oberfläche des Speichermaterials. Das dabei entstehende NO<sub>x</sub> wird dann am Pt mit Hilfe der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und CO zu N<sub>2</sub> reduziert. C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> und CO werden wiederum zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxidiert. Anschließend wird erneut auf einen mageren Betrieb gewechselt. Folglich muss beim NSR-Katalysator immer wieder zwischen der mageren Speicherphase und der fetten Regenerationsphase gewechselt werden.<sup>[9]</sup>

Neben dem ständigen Wechsel zwischen mageren und fetten Betrieb besitzt der NSR-Katalysator noch den Nachteil, dass er nicht nur NO<sub>2</sub>, sondern auch Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) in Form von Sulfaten (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) einspeichert. Die Sulfate sind dabei thermisch stabiler als die Nitrate und blockieren zudem Stellen für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung. Auf Grund dessen wird auch von einer Schwefelvergiftung des Katalysators gesprochen.<sup>[9]</sup>



**Abbildung 3:** Funktionsweise der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung und -Reduktion an einem NSR-Katalysator.

---

## 2.3 Passive NO<sub>x</sub>-Adsorber (PNA)

---

Der Passive NO<sub>x</sub>-Adsorber (PNA, engl.: Passive NO<sub>x</sub> Adsorber) wurde das erste Mal als Ergänzung zu einem SCR- oder NSR-Katalysator im Jahr 2001 von der Ford Motor Company erwähnt.<sup>[10]</sup> Er ist unter anderem als Low Temperature NO<sub>x</sub> Adsorber (LTNA) bekannt.<sup>[11]</sup> Da sowohl der SCR- als auch NSR-Katalysator NO<sub>x</sub> für gewöhnlich erst bei höheren Temperaturen effizient umwandeln können, ist die Aufgabe des PNA, die NO<sub>x</sub>-Emissionen bei tiefen Temperaturen (<200°C) zu reduzieren. Im Vergleich zum SCR- und NSR-Katalysator ist jedoch der PNA kein eigenständiges Katalysator-System. So soll der PNA lediglich bei tiefen Temperaturen die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung und nicht die Umwandlung von NO<sub>x</sub> übernehmen. Folglich muss an den PNA ein Katalysator zur Umwandlung der Stickoxide nachgeschaltet werden.<sup>[10]</sup>

Da sich heutzutage der SCR-Katalysator gegen den NSR-Katalysatoren im Dieselmotor durchgesetzt hat,<sup>[2]</sup> werden die Anforderungen des PNA an den SCR- und nicht an den NSR-Katalysator angepasst. Nachdem der PNA NO<sub>x</sub> bei tiefen Temperaturen (<200°C) eingespeichert hat, sollen diese wieder bei höheren Temperaturen (>200°C) freigesetzt werden, sodass anschließend der SCR-Katalysator die NO<sub>x</sub>-Umwandlung übernehmen kann. Um dabei eine möglichst effiziente NO<sub>x</sub>-Einspeicherung zu gewährleisten, sollten PNA's zudem möglichst resistent gegenüber der Schwefelvergiftung sein und somit bei der Adsorption von SO<sub>2</sub> nicht zu stabile Sulfate ausbilden. Weiterhin sollte der PNA unter mageren Bedingungen zwischen 700°C und 750°C vollständig regenerierbar sein und folglich weitestgehend alle gespeicherten NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub> wieder freisetzen, um einen zyklischen Wechsel zwischen magerem und fettem Betrieb zu vermeiden. Da außerdem unter hoher Belastung im Oxidationskatalysator Temperaturen von bis zu 850°C erreicht werden können, sollte der PNA ebenfalls gegenüber solchen Temperaturen beständig sein.<sup>[11]</sup>

In der Literatur werden verschiedene Metalloxide als PNA diskutiert. Ji *et al.* untersuchten Pt-beladenes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für die Verwendung als PNA. So konnten bei ihren Untersuchungen durch die Beimischung von 1% Lanthan (La) zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neue Adsorptionsstellen für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung geschaffen und folglich die NO<sub>x</sub>-Einspeichereffizienz bei 120°C von etwa 50% auf etwa 90% in der ersten Minute der NO-Speicherung gesteigert werden. Jedoch wurde bei der La-beladenen Probe gleichzeitig mehr NO<sub>x</sub> bei Temperaturen unterhalb von 250°C desorbiert. Nach mehrfachen Adsorptions-Desorptions-Zyklen zeigte sich zudem, dass immer weniger NO<sub>x</sub> unterhalb 250°C eingespeichert werden konnte und die Lanthan-beladene Probe sogar nach 5 Zyklen weniger NO<sub>x</sub> als die reine Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe adsorbierte.<sup>[22]</sup> Theis *et al.* und Jones *et al.* untersuchten hingegen Pt-beladenes und Pd-beladenes CeO<sub>2</sub> als PNA.<sup>[11, 24]</sup> Bei den Untersuchungen von Theis *et al.* wurden drei Proben (2,95  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$  Pt/CeO<sub>2</sub>, 1,39  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$ /0,57  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$  Pt/Pd/CeO<sub>2</sub> und 0,41  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$ /1,52  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$  Pt/Pd/CeO<sub>2</sub>) während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung beginnend bei 70°C mit 10°C/min auf bis zu 300°C hochgeheizt und so die Kaltstartphase simuliert. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Pt-reiche (1,39  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$ /0,57  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$  Pt/Pd/CeO<sub>2</sub>), sowie die reine Pt-beladene Probe (2,95  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$  Pt/CeO<sub>2</sub>) nur ungenügend NO<sub>x</sub> einspeicherten, wohingegen die Pd-reiche Probe (0,41  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$ /1,52  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$  Pt/Pd/CeO<sub>2</sub>) eine signifikant bessere NO<sub>x</sub>-Speichereffizienz zeigte. Die Speichereffizienz der Pd-reichen Probe war zudem besser, wenn diese zuvor oxidativ vorbehandelt wurde und somit PdO auf der Oberfläche vorlag. Weiterhin zeigte sich, dass die Pd-reiche Probe robuster gegenüber der Schwefelvergiftung war und ein Teil der Sulfate unter mageren Bedingungen bei 750°C zersetzt werden konnten.<sup>[11]</sup> Jones *et al.* konnten hingegen bei tiefen Temperaturen eine höhere Speichereffizienz bei den Pt-beladenen als bei den Pd-beladenen CeO<sub>2</sub>-Proben beobachten. Die Pd-beladenen Proben desorbierten im Gegensatz dazu mehr NO<sub>x</sub> bei Temperaturen unterhalb von 350°C. Dies führten sie auf die Beobachtung zurück, dass bei den Pd-beladenen Proben die NO<sub>x</sub> vorwiegend als Nitrite eingespeichert wurden, wohingegen bei den Pt-beladenen Proben überwiegend die Bildung von Nitraten beobachtet wurde.<sup>[24]</sup> Weiterhin wurde ein Pt- oder Pd-beladenes Mischoxid aus CeO<sub>2</sub> und Zirkoniumdioxid (ZrO<sub>2</sub>) als PNA diskutiert. Das Mischoxid wird auch als Cer-Zirkonoxid (CZO) bezeichnet.<sup>[7, 33]</sup> Bei den Untersuchungen von Theis *et al.* zeigte sich, dass die Vorbehandlung der Probe einen großen Einfluss auf die NO<sub>x</sub>-Speichereffizienz hatte. So konnte während einer simulierten Kaltstartphase das oxidativ behandelte Pd/CZO 32% und das oxidativ behandelte Pt/CZO 72% NO<sub>x</sub> einspei-

---

chern. Wurden beide Proben hingegen reduktiv behandelt, stieg die NO<sub>x</sub>-Speichereffizienz der Pd/CZO-Probe auf 79%, wohingegen die Speichereffizienz der Pt/CZO-Probe auf 68% abnahm. Weiterhin konnten Theis *et al.* beobachten, dass bei Anwesenheit von Wasserdampf die NO<sub>x</sub>-Speichereffizienz für alle Proben herabgesenkt wurde und folglich Wasser die Adsorptionsplätze für NO<sub>x</sub> blockierte.<sup>[11]</sup> Ji *et al.* untersuchten hingegen den Einfluss der CZO-Zusammensetzung und variierten den prozentualen Anteil an Ce in 20%-Schritten. Dabei stellte sich heraus, dass eine Zusammensetzung von 20% Ce im CZO (Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>) bei allen Temperaturen unterhalb von 200°C stets die höchste NO<sub>x</sub>-Speichereffizienz zeigte. Basierend auf diesen Ergebnissen untersuchten sie anschließend den Einfluss der Edelmetallbeladungen an diesem Mischoxid und zeigten, dass unter Verwendung von 0,5% Pd und 0,5% Pt auf CZO am meisten NO<sub>x</sub> unterhalb von 350°C freigesetzt wurde. Daraus schlussfolgerten sie schließlich, dass die 0,5%Pd-0,5%Pt/Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>-Probe die besten Ergebnisse für die Verwendung als PNA lieferte.<sup>[33]</sup>

Ren *et al.* untersuchte wiederum Silber-beladenes Aluminiumoxid (Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) für die Verwendung als PNA. Dabei variierten sie zum einen die Silberbeladung und zum anderen die Gaszusammensetzung. So untersuchten sie ebenfalls die NO<sub>x</sub>-Speichereffizienz in der Anwesenheit von H<sub>2</sub>, CO und Kohlenwasserstoffen C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Bei diesen Untersuchungen konnten Ren *et al.* zeigen, dass die 3,4 Gew.-% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe die beste NO<sub>x</sub>-Speichereffizienz besaß. Anschließend untersuchten sie anhand dieser Probe den Einfluss der Gaszusammensetzung. Während in Abwesenheit von H<sub>2</sub>, Kohlenwasserstoffen (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) und CO in der 3,4 Gew.-% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe lediglich 6% der NO<sub>x</sub> eingespeichert wurden, stieg die NO<sub>x</sub>-Speichereffizienz in Anwesenheit von CO und C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> auf 28% und in Anwesenheit von H<sub>2</sub> auf 37%. In Anwesenheit von allen drei Komponenten (H<sub>2</sub>, CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) in der Gasphase konnte ein weiterer Anstieg auf 53% beobachtet werden.<sup>[34]</sup>

### 3 Experimentalteil

#### 3.1 CeO<sub>2</sub>- und EM/CeO<sub>2</sub>-Proben

##### 3.1.1 Synthese von CeO<sub>2</sub>

In Tabelle 1 ist eine Übersicht über alle synthetisierten CeO<sub>2</sub>-Proben dargestellt. Für die Synthese des CeO<sub>2</sub> wurde ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel zur Hälfte mit Cer(III)-nitrat Hexahydrat (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99,995%, Sigma-Aldrich) befüllt und anschließend mit Hilfe von einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Platte und zwei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stäbchen abgedeckt, sodass sich zwischen dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel und der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Platte in etwa ein Spalt von 3 mm befand. Daraufhin wurde das Cer(III)-nitrat Hexahydrat mit einer Temperaturrampe von 6°C/min auf die jeweilige angegebene Temperatur erhitzt und für 12 Stunden kalziniert. Nach dem Abkühlen wurde die Probe in einem Achatmörser zerkleinert und nochmals nach demselben Verfahren kalziniert. Das CeO<sub>2</sub> wurde abschließend nochmals gemörsert und mit Hilfe eines Siebes (Maschenweite: 200 µm) eine Partikelgröße von <200 µm eingestellt.

Für die Messungen mit dem Fluidized Bed (FB) wurde das CeO<sub>2</sub> hingegen nach dem Mörsern mit einem 300 µm- und 200 µm-Sieb separiert, sodass für die FB-Messungen eine Fraktion mit einer Partikelgröße von 200–300 µm erhalten wurde.

**Tabelle 1:** Übersicht über die synthetisierten Ceroxid-Proben.

Probenname	Kalziniertemperatur [°C]
AF500C	500
AF600C	600
AF700C	700
AF800C	800
AF900C	900
AF1000C	1000

##### 3.1.2 Kommerzielle Proben

Neben den synthetisierten Proben wurden ebenfalls kommerzielle Proben charakterisiert. Eine Auflistung der verwendeten kommerziellen Proben ist in Tabelle 2 zu finden.

**Tabelle 2:** Übersicht über die kommerziellen Ceroxid-Proben.

Probenname	Hersteller	Produkt
SA 99,995%	Sigma-Aldrich	CeO <sub>2</sub> , 99,995%, trace metals basis
SA <25 nm	Sigma-Aldrich	CeO <sub>2</sub> , <25 nm particle size (BET)
Fluka	Fluka	CeO <sub>2</sub> , ≥99,0%
AA 99,5%	Alfa Aesar	CeO <sub>2</sub> , 99,5% min (REO)

##### 3.1.3 Synthese von EM/CeO<sub>2</sub>

Zur Untersuchung des Einflusses der Edelmetalle (EM) auf den NO<sub>x</sub>-Einspeichermechanismus wurde die Probe AF600C mit Hilfe des incipient wetness-Verfahrens entweder mit 1 Gew.-% Pt oder Pd beladen. Dazu wurde zunächst das Porenvolumen der Probe AF600C bestimmt, indem mit Hilfe einer Bürette tropfenweise Wasser auf die Probe gegeben wurde. Die Probe wurde während des Zutropfens regelmäßig vermischt, sodass das Wasser möglichst in die gesamte Probe eindringen konnte. Sobald die Probe anfang zu verkleben, wurde das verbrauchte Volumen an Wasser bestimmt und dieses

---

als Porenvolumen der Probe verwendet. Anschließend wurde entweder Tetraaminplatin(II)nitrat ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ , 99,999%, ROTH®METIC, Roth) oder Palladium(II)nitrat Dihydrat ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ~40% Pd Basis, Sigma-Aldrich) in Wasser gelöst und die Poren der AF600C-Probe mit dieser wässrigen Lösung gefüllt. Die Konzentration der Lösung wurde so eingestellt, dass nach Füllung des Porenvolumens der AF600C-Probe 1 Gew.-% EM auf der Probe vorlag. Daraufhin wurde die Probe über Nacht im Trockenschrank bei 85°C getrocknet und am darauffolgenden Tag mit 6°C/min auf 500°C geheizt und zwei Stunden kalziniert. Dann wurde die Probe gemörsert und entweder mit dem 200 µm-Sieb oder für die FB-Messungen mit einem 300 µm- und 200 µm-Sieb separiert.

---

### 3.2 Raman-Spektroskopie

---

Die Charakterisierung der synthetisierten und kommerziellen Proben und die Untersuchung der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung erfolgte mit Hilfe der Raman-Spektroskopie. Dabei wurde die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung mittels *in situ*-Messungen verfolgt. Es wurde vorwiegend eine Anregungswellenlänge von 514,5 nm verwendet. Zur Untersuchung von Absorptionseffekten wurde außerdem eine *in situ*-Messung der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in Ceroxid mit einer Anregungswellenlänge von 720 nm durchgeführt. Die Nachbearbeitung der Ramanspektren erfolgte mit Origin 2017 (Version 9.4, OriginLab Corporation). Es werden entweder die Rohdaten der Raman-Spektren gezeigt oder die Raman-Spektren wurden auf das Signal bei  $465\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{F}_{2g}$ -Mode) normiert. Für die Normierung wurde das Signal mit Hilfe einer Voigt-Funktion angepasst. Dabei wurde die Lorentz-Halbwertsbreite variabel gehalten, während die Gauß-Linienverbreiterung auf einen festen Wert von  $6\text{ cm}^{-1}$  gesetzt wurde. Die Gauß-Linienverbreiterung entspricht hier der instrumentellen Linienverbreiterung. Diese wurde mit Hilfe eines Cyclohexan-Spektrums bestimmt. Dazu wurde das Signal bei  $801,6\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls mit einer Voigt-Funktion angepasst und die Lorentz-Halbwertsbreite auf einen konstanten Wert von  $4\text{ cm}^{-1}$  festgesetzt (siehe Anhang, Abbildung A 1), welcher der natürlichen Linienverbreiterung des Cyclohexans entspricht.<sup>[35]</sup> Die Gauß-Halbwertsbreite wurde variabel gehalten, um die instrumentelle Verbreiterung zu bestimmen. Für die Gauß-Halbwertsbreite, beziehungsweise die instrumentelle Verbreiterung, ergab sich nach dem Anpassen ein Wert von  $6\text{ cm}^{-1}$ .

---

#### 3.2.1 Anregungswellenlänge 514,5 nm

---

Zur Anregung der Probe wurde ein Argon-Ionen-Laser ( $\text{Ar}^+$ , 514,5 nm, 35 LAP 431) der Firma Melles Griot verwendet. Die Laserstrahlung wurde über ein Glasfaserkabel und einen HFPH-FC-Sondenkopf (Holographic Filtered Probe Head, fiber-optic connector), an den ein Olympus Objektiv SLMPLN20x (Vergrößerung 20x, Arbeitsabstand 25 mm, Numerische Apertur 0,25) befestigt war, auf die Probe fokussiert. Dabei wurde in einer 180°-Rückstreugeometrie gearbeitet. Die Laserleistung am Probenort wurde mit einem Nova-Laserleistungsmessgerät (High sensitivity thermal sensor 12 A, 2 mW - 12 W) der Firma Ophir gemessen und der Laser auf die gewünschte Laserleistung eingestellt. Das zurückgestreute Licht der Probe wurde über den HFPH-FC-Sondenkopf und ein weiteres Glasfaserkabel in ein HL5R Spektrometer (HoloLab™ 5000R Modular Raman Spectrometer) weitergeleitet, bei dem es sich um ein HoloSpec f/1.8i (Holographic Imaging Spectrograph) der Firma Kaiser Optical Systems handelte. In das Spektrometer wurde zum Herausfiltern der Rayleigh-Strahlung ein Notch-Filter (holographic SuperNotch-Plus™ filter, HSPF) eingesetzt. Die Laserabschwächung des Notch-Filters betrug dabei  $>\text{OD } 6.0$  (engl.: optical density, spektrale Filterkante  $<150\text{ cm}^{-1}$ ). Weiterhin wurde ein axiales Multiplex-Transmissionsgitter (HoloPlex™ transmission grating, Dispersion  $\sim 2\text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$ ) eingebaut, welches die simultane Aufnahme von zwei spektralen Wellenzahlbereichen erlaubte. Die Detektion der Laserstrahlung erfolgte mit einer CCD-Kamera (engl.: charge-coupled device detector, Modell DV401-FI-130, Front Illuminated CCD,  $1024 \times 127$  Array mit  $26\text{ }\mu\text{m}^2$  Pixelgröße, QE: ~28%) der Firma Andor, welche mit einer thermoelektrischen Kühlung (Peltier-Element) auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt wurde.

Als Messprogramm wurde das Programm HoloGrams verwendet. Zur Kalibrierung der Wellenzahlskala wurde ein Spektrum einer Argon-Kalibrierlampe (L.O.T.-Oriol GmbH & Co. KG) aufgenommen und mit bekannten Literaturwerten verglichen. Anschließend wurde die Laserwellenlänge über einen Cyclohexan-Standard ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 99,9%, Merck, Bande:  $801,8\text{ cm}^{-1}$ ) kalibriert, wobei zur Vermessung des Cyclohexans eine Eintauchsonde (engl.: short immersion probe, Brenn-

---

weite 0 mm, Öffnungsverhältnis  $f/2$ ) verwendet wurde. Durch eine Überlagerung sowie unterschiedliche Intensitätskalibrierungen der beiden spektralen Bereiche konnten in den Ramanspektren zwei vertikale Intensitätssprünge beobachtet werden. Die Auflösung des Spektrometers betrug  $5\text{ cm}^{-1}$  und die Wellenlängenstabilität war besser als  $0,5\text{ cm}^{-1}$ .

---

### 3.2.2 Anregungswellenlänge 770 nm

---

Die Anregung der Probe erfolgte mit einem Titan:Saphir-Festkörperlaser (Indigo-S, Coherent), der über einen frequenzverdoppelten Neodym-dotierten Yttrium-Lithium-Fluorid-Festkörperlaser (Evolution-15, Coherent) mit 523,5 nm gepumpt wurde. Der Titan:Saphir-Stab saß dabei in einem Laserresonator mit durchstimmbaren Spiegelabstand und emittierte Licht im Bereich von 770–900 nm. Der Laserstrahl des Titan:Saphir-Lasers wurde mit Hilfe eines sphärischen Spiegels (Edmund Optics) auf die Probe fokussiert. Das zurückgestreute Licht der Probe wurde anschließend mit Hilfe eines parabolischen Spiegels (Thorlabs) eingesammelt und über einen zweiten parabolischen Spiegel auf die Spaltöffnung eines Dreistufen-Spektrographen (Princeton Instruments, TriVista 555) fokussiert.<sup>[36]</sup> Der Dreistufen-Spektrograph wurde dabei im subtraktiven Modus betrieben, sodass die ersten beiden Stufen einen Bandpassfilter (300 Linien/mm) bildeten, der die Rayleigh-Strahlung herausfilterte. Die dritte Stufe fungierte dann als eigentlicher Spektrograph (3600 Linien/mm). Die Detektion der gestreuten Strahlung erfolgte mit einer CCD-Kamera (Princeton Instruments, Spec10:2kBUV), welche 2048x512 Pixel besaß und mit flüssigem Stickstoff auf  $-120^\circ\text{C}$  gekühlt wurde. Zur Messung der Spektren wurde die Software TriVista Control V3.5 (S&I Spectroscopy & Imaging GmbH) verwendet. Die Auflösung des Spektrometers betrug in etwa  $1\text{ cm}^{-1}$ .

---

## 3.3 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR-Spektroskopie)

---

Während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicher-Experimente wurde die Gasphase mit Hilfe der *in situ*-FT-IR-Spektroskopie (Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie) analysiert. Bei einigen  $\text{NO}_x$ -Einspeicher-Experimenten wurden die Proben zudem mittels *in situ*-DRIFT-Spektroskopie (engl.: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) vermessen. Außerdem wurde die DRIFT-Spektroskopie zur Charakterisierung der synthetisierten und kommerziellen Proben verwendet. Die Nachbearbeitung der Infrarot-Spektren erfolgte mit Origin 2017 (Version 9.4, OriginLab Corporation).

---

### 3.3.1 Gasphasenanalyse

---

Für die Messung der Gasphase wurde ein Spektrometer vom Typ Tensor27 von Bruker verwendet, in das die LFT 205-20 Gaszelle (LFT Series Intermediate Path Gas Cell, Weglänge 0,5 m, Zellenvolumen 25 mL) von Axiom Analytical Incorporated eingebaut wurde. Um eine Kondensation von beispielsweise Wasser in der Gaszelle zu verhindern, wurde diese auf  $125^\circ\text{C}$  geheizt. Das Spektrometer war mit einem permanent justierten Rocksolid-Interferometer und KBr-Strahlenteiler ( $370\text{--}7500\text{ cm}^{-1}$ ) ausgerüstet. Die MIR-Quelle (mittleres Infrarot) war ein Siliciumcarbid-Stift und als Detektor wurde ein pyroelektrischer DLaTGS-Detektor (engl.: deuterated L-alanine doped triglycene sulphate, Spektralbereich  $250\text{--}12000\text{ cm}^{-1}$ , Empfindlichkeit  $D^* > 5 \cdot 10^8\text{ cm Hz}^{1/2}\text{ W}^{-1}$ ) verwendet. Da die optischen Elemente des Spektrometers empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit waren, wurde das Spektrometer mit Stickstoff gespült. Für die Messung der Spektren wurde das Programm OPUS 7.2 verwendet. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  in einem Bereich von  $1000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  und einer Apertur von 4 mm aufgenommen. Die Messzeit betrug 30 s (70 Scans). Um die Konzentrationen der Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) in der Gasphase während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung bestimmen zu können, wurden Kalibriergeraden für NO und  $\text{NO}_2$  erstellt. Dabei wurden unterschiedliche Konzentrationen an  $\text{NO}_x$  durch Vermischung von 1000 ppm  $\text{NO}_2$  in  $\text{N}_2$  oder 1000 ppm NO in  $\text{N}_2$  mit reinem  $\text{N}_2$  erhalten. Die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen wurden im Bereich von 50 bis 500 ppm in 25 ppm-Schritten und von 500 bis 1000 ppm in 100 ppm-Schritten dosiert und vermessen. Mit Hilfe der  $\text{NO}_x$ -Signalflächen (NO:  $1907\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{NO}_2$ :  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) wurde anschließend eine Kalibriergerade erzeugt.

---

### 3.3.2 Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)

---

Zur Charakterisierung der Proben und zum Verfolgen der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung wurden DRIFT-Spektren mit einem Spektrometer vom Typ Vertex 70 (Bruker) aufgenommen. In dem Spektrometer waren ein permanent justiertes Rocksolid-Interferometer und ein KBr-Strahlenteiler ( $370\text{--}7500\text{ cm}^{-1}$ ) eingebaut. Als MIR-Quelle wurde ein Siliciumcarbid-Stift verwendet. Zur Vermessung der Proben wurde in das Vertex 70 ein Praying Mantis-Einsatz (DRP-XXX, Harrick Scientific Products) mit einer Hochtemperatur-Reaktionskammer (engl.: High Temperature Reaction Chamber, HVC-DRP-4) eingebaut. Die Hochtemperatur-Reaktionskammer verfügt über Gasanschlüsse, eine Beheizung des Probenbehälters (Temperaturregler ATC-024-2, RT-910°C) und eine Wasserkühlung der Reaktionskammer (Umlaufkühler BLK 300), sodass die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung in Ceroxid ebenfalls mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie verfolgt werden konnte. Die von der Probe diffus zurückgestreute Strahlung wurde mit Hilfe des Praying Mantis-Einsatzes eingesammelt und auf einen Flüssigstickstoff-gekühlten MCT-Detektor (engl.: Mercury Cadmium Telluride, Quantendetektor aus Hg-Cd-Te-Legierung, Spektralbereich  $850\text{--}12000\text{ cm}^{-1}$ , Empfindlichkeit  $D^* > 4 \cdot 10^{10}\text{ cm Hz}^{1/2}\text{ W}^{-1}$ ) geleitet. Aufgrund der Empfindlichkeit der optischen Elemente gegenüber der Luftfeuchtigkeit wurde das Spektrometer mit Stickstoff gespült. Die Messung der Spektren erfolgte mit dem Programm OPUS 7.2. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von  $1\text{ cm}^{-1}$  und einer Apertur von 2,5 mm in einem Bereich von  $850\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Für die Charakterisierung der Proben wurden 100 Scans ( $\sim 299\text{ s}$ ) verwendet, wohingegen während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung 20 Scans ( $\sim 60\text{ s}$ ) verwendet wurden. Für die Aufnahme des Hintergrundes wurde KBr in den Probenhalter gefüllt, für eine Stunde bei  $400^\circ\text{C}$  ausgeheizt und nach dem Abkühlen vermessen.

---

### 3.4 UV-Vis-Spektroskopie

---

Die synthetisierten Proben wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie (engl.: ultraviolet and visible spectroscopy) charakterisiert. Dazu wurde ein Spektrometer (AvaSpec-ULS2045x14-USB2, Spaltgröße  $25\text{ }\mu\text{m}$ , Gitter 300 Linien/mm, Auflösung  $1,4\text{ nm}$ ) der Firma Avantes verwendet, welches mit einem UV-empfindlichen CCD-Detektor ( $2048 \times 14$  Pixel, Avabench  $75\text{ mm}$ ) ausgestattet war. Der Detektor besaß zwei Hochpassfilter ( $350\text{ nm}$  und  $590\text{ nm}$ ), um höhere Beugungseffekte des Gitters (Ultra-Low Stray-light, ULS) herauszufiltern und das Streulicht zu reduzieren. Die Lichtquelle war eine Avalight-DH-S-DUV-LL-Lichtquelle, welche aus einer Deuterium- und einer Halogenlampe (Deuterium Halogen light Source, DH-S) bestand. Die Deuteriumlampe ( $78\text{ W} / 0,75\text{ A}$ ) besaß einen Emissionsbereich von  $185\text{--}400\text{ nm}$ , während die Halogenlampe ( $5\text{ W} / 0,5\text{ A}$ ) Licht im Bereich von  $360\text{--}1700\text{ nm}$  emittierte. Das Licht wurde über einen Reflexionsmesskopf (FCR-7UV400C-2-ME-HTX,  $7 \times 400\text{ }\mu\text{m}$  Glasfaser) auf die Probe geleitet und wieder eingefangen. Der Messkopf wurde in einem Winkel  $< 90^\circ$  über der Probe positioniert. Als Weiß-Standard wurde Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ , Sigma-Aldrich) vermessen, während für den Dunkel-Standard bei geschlossenem Shutter gemessen wurde. Die UV-Vis-Spektren wurden mit der Software AvaSoft8 in einem Bereich von  $200\text{ nm}$  bis  $1000\text{ nm}$  gemessen. Die Messzeit betrug dabei pro Spektrum  $300\text{ ms}$  und es wurden je Messung 3 Spektren akkumuliert. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Origin 2017 (Version 9.4, OriginLab Corporation).

---

### 3.5 Röntgenbeugung

---

Die synthetisierten und kommerziellen Ceroxid-Proben wurden von Frau Dr. Kathrin Hofmann (Arbeitskreis Prof. Dr. Barbara Albert, Anorganische Chemie, TU Darmstadt) mit Hilfe der Röntgenbeugung (engl.: X-Ray Diffraction, XRD) untersucht. Die Röntgenbeugungs-Experimente erfolgten dabei in Transmissionsgeometrie an einem Röntgenpulverdiffraktometer (StadiP, Stoe & Cie GmbH) unter Verwendung von  $\text{Cu K}\alpha 1$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $1,540598\text{ \AA}$  und einem Ge[111]-Monochromator. Zur Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung wurde ein Mythen1k-Detektor von Dectris verwendet. Die Ceroxid-Proben wurden vor der Messung mit einem NIST-Standard ( $\text{LaB}_6$ ,  $a(299\text{ K}) = 4,15695\text{ \AA}$ , Kristallitgröße:  $< 10\text{ }\mu\text{m}$ ) vermischt, um sowohl die Positionen der Reflexe zu korrigieren als auch die instrumentelle Verbreiterung der Reflexe zu bestimmen.

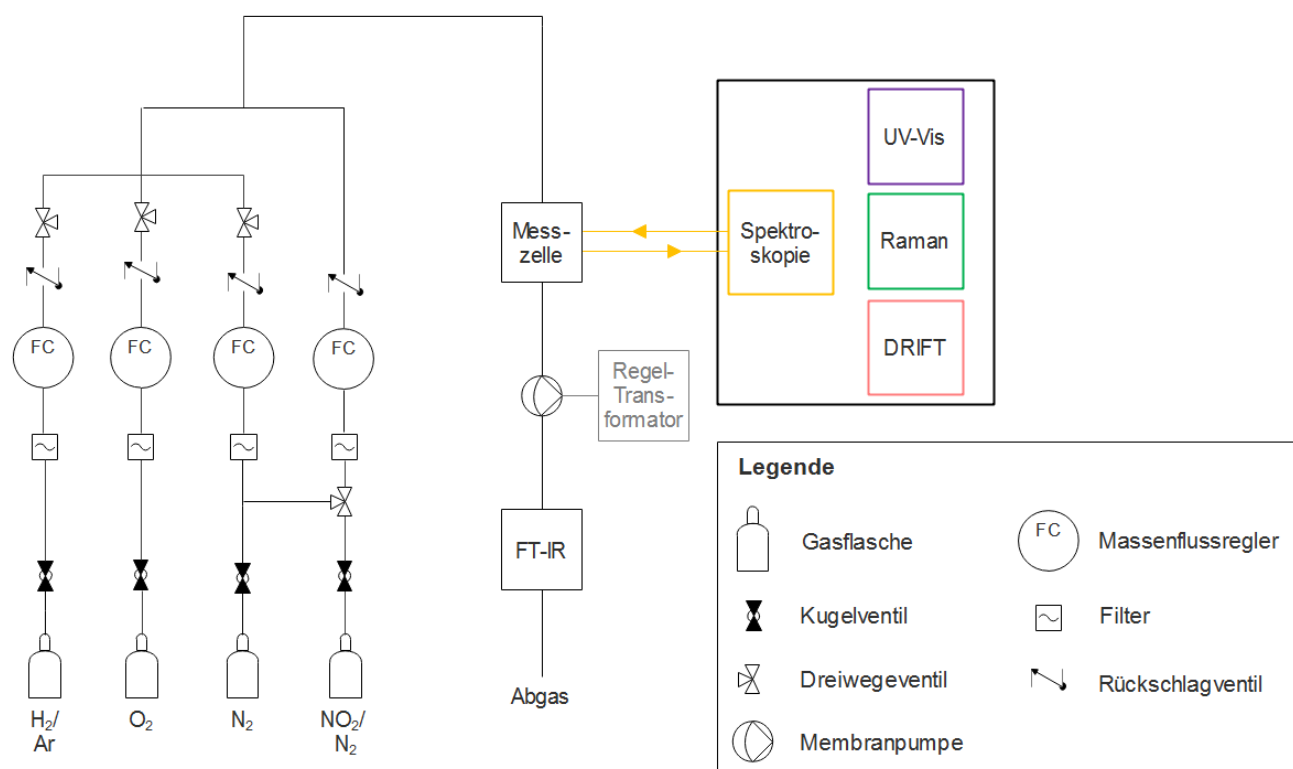
Für die Auswertung der Diffraktogramme wurde die Software WinXPOW der Firma Stoe & Cie GmbH verwendet. Nachdem die Reflexlagen mittels des NIST-Standards korrigiert worden waren, wurden die Gitterparameter der jeweiligen Proben bestimmt und verfeinert. Weiterhin erfolgte unter Berücksichtigung der instrumentellen Verbreiterung der Reflexe eine Bestimmung der Kristallitgrößen mit Hilfe der Scherrer-Formel (Gleichung 6). Für die Bestimmung der Kristallitgröße ( $D$ ) wurde ein Kristallform abhängiger numerischer Faktor ( $K$ ) von 0,89 (kugelförmige Kristallite) angenommen und die Halbwertsbreite des jeweiligen Beugungsreflexes in Bogenmaß ( $B$ ) im Diffraktogramm bestimmt. Weiterhin wurde die Wellenlänge ( $\lambda$ ) der Röntgenquelle und der Bragg-Winkel ( $\theta$ ) in die Scherrer-Gleichung eingesetzt.<sup>[37]</sup> Zu beachten ist dabei, dass die Scherrer-Gleichung nur für Kristallitgrößen kleiner als 100 nm eine gute Näherung darstellt.<sup>[38]</sup>

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (6)$$

### 3.6 N<sub>2</sub>-Physisorption

Zur Charakterisierung der Proben wurden die Ceroxid-Proben von Silvio Heinschke (Arbeitskreis Prof. Dr. Jörg Schneider, Anorganische Chemie, TU Darmstadt) mit einem Oberflächen-Analysator (engl.: Surface Area Analyzer, Nova 3000e, Quantachrome Instruments) untersucht. Um die Oberflächen der Proben von Verunreinigungen zu reinigen, wurden diese vor der Messung 24 Stunden bei 150°C im Vakuum ausgeheizt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte dann bei 77,35 K mit Stickstoff mittels Mehrpunkt-BET-Messung nach S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller.<sup>[39]</sup> Für die Messungen sowie die Auswertungen wurde die Software NovaWin 10.0 verwendet.

### 3.7 Messaufbau und Durchführung der NO<sub>x</sub>-Einspeicher- und NO<sub>x</sub>-Desorptionsexperimente



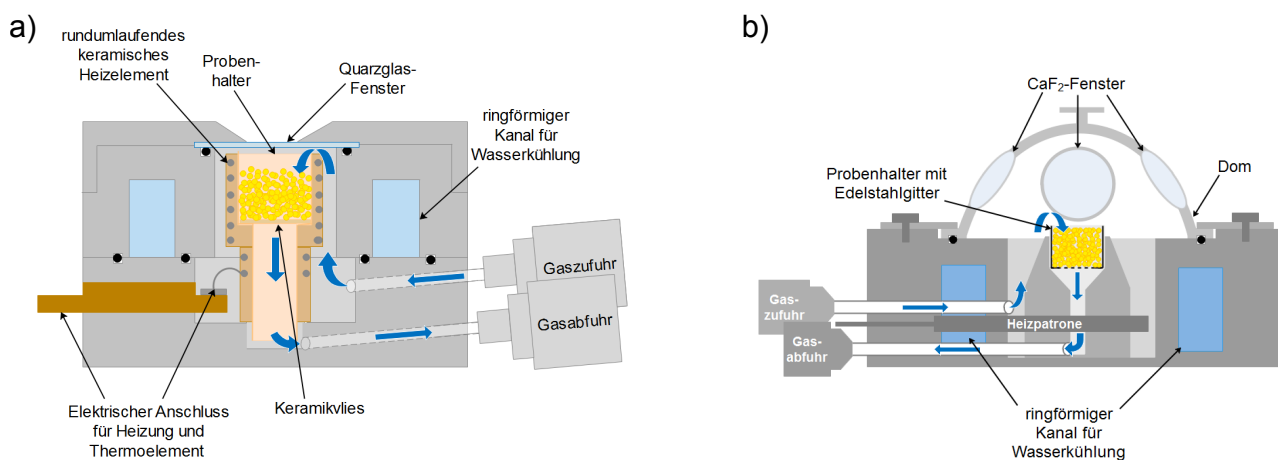
**Abbildung 4:** Fließbildschema des experimentellen Aufbaus.



Die Untersuchung der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung in  $\text{CeO}_2$  und  $\text{EM/CeO}_2$  erfolgte mit Hilfe der *in situ*-Spektroskopie. Der Aufbau der Experimente ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt. Im Zentrum des Aufbaus befand sich eine Messzelle, die je nach verwendeter Spektroskopie-Methode variierte. Die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung wurde vorwiegend mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Für einige Messungen wurde die Raman-Spektroskopie entweder mit der UV-Vis-Spektroskopie oder der DRIFT-Spektroskopie kombiniert. Die Messung der Raman und DRIFT-Spektren verlief automatisiert, so dass kontinuierlich Messdaten erhalten wurden. Die Messung der UV-Vis-Spektren wurde manuell gestartet.

Während der Untersuchungen mit der Raman-Spektroskopie oder der Kombination aus Raman- und UV-Vis-Spektroskopie wurde als Messzelle die CCR1000 Katalyse-Zelle der Firma Linkam Scientific Instrument (siehe Abbildung 5a) verwendet. Die Probe befand sich dabei auf einem Keramikvlies in einem keramischen Probenhalter und das Gas durchströmte die Probe von der Oberseite zur Unterseite des Probenhalters. Der Probenhalter konnte mit Hilfe eines keramischen Heizelementes bis  $1000^\circ\text{C}$  beheizt werden, während die Katalyse-Zelle selbst mit Wasser gekühlt wurde. Durch das Quarzglas-Fenster oberhalb der Probe konnte die *in situ*-Spektroskopie durchgeführt werden.

Da die CCR1000 Katalyse-Zelle nicht für die DRIFT-Spektroskopie geeignet war, wurde für die Kombination von Raman- und DRIFT-Spektroskopie eine Hochtemperatur-Reaktionskammer (engl.: High Temperature Reaction Chamber, HVC-DRP-4, chemisch resistenter 316 Stahl) der Firma Harrick Scientific Products verwendet (siehe Abbildung 5b). Die Probe befand sich dabei auf einem Edelstahlgitter in einem Probenhalter aus Hochtemperaturstahl. Das Gas durchströmte, wie auch bei der CCR100 Katalyse-Zelle, die Probe von der Oberseite zur Unterseite des Probenhalters. Unterhalb des Probenhalters befand sich eine Heizpatrone, mit der die Hochtemperatur-Reaktionskammer bis  $910^\circ\text{C}$  beheizt werden konnte. Die Messzelle selbst wurde gleichzeitig mit Wasser gekühlt. Der Reaktionsraum wurde mit Hilfe eines Domes geschlossen. Der Dom besaß drei  $\text{CaF}_2$ -Fenster, wobei die zwei seitlichen Fenster zum Ein- und Austreten der Infrarot-Strahlung dienten. Das dritte, vordere Fenster wurde für die Raman-Messung verwendet.

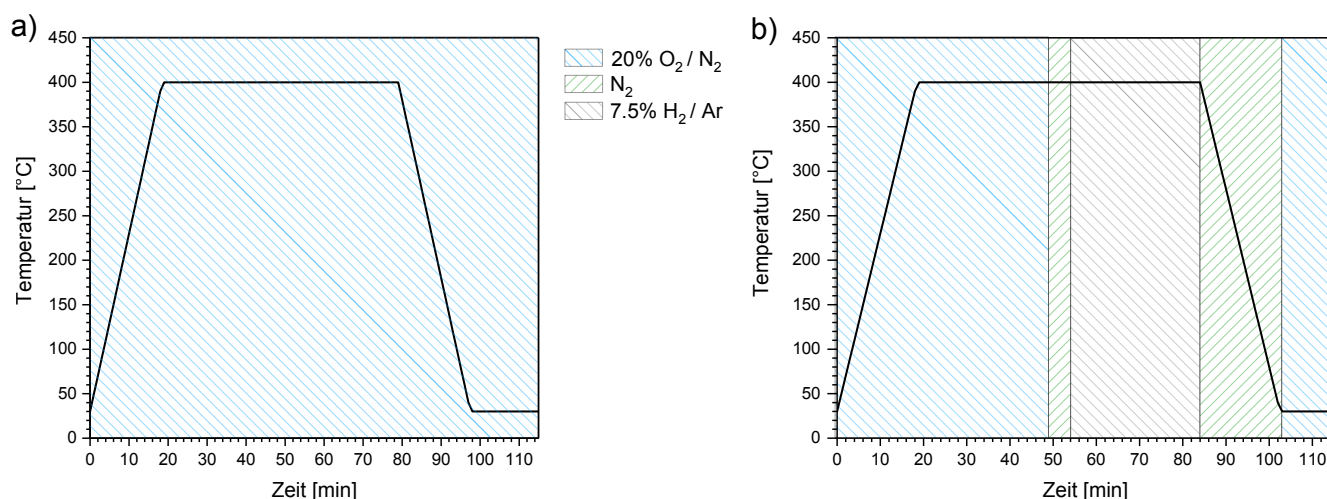


**Abbildung 5:** (a) Schematische Darstellung der CCR1000 Katalysezelle der Firma Linkam Scientific Instrument.  
(b) Schematische Darstellung der Hochtemperatur-Reaktionskammer der Firma Harrick Scientific Products.

Die Messzelle war jeweils über Edelstahlrohrleitungen mit den Gasflaschen verbunden. Zwischen den Gasflaschen und der Messzelle befanden sich außerdem Massenflussregler, die zur Steuerung des Gasflusses dienten. Nach der Messzelle wurde das Gas zur Analyse der Gasphasenzusammensetzung in das FT-IR-Spektrometer und abschließend in das Abgas weitergeleitet. Bei der Verwendung der CCR1000 Katalyse-Zelle befand sich zwischen Zelle und FT-IR-Spektrometer zudem eine Membranpumpe (Gardner Denver Thomas, Typ 123, 230 V,  $\sim 50$  Hz, 5,5 W), deren Pumpleistung mit Hilfe eines Regel-Transformators eingestellt werden konnte. Der Hintergrund für den Einsatz einer regelbaren Membranpumpe wird in Kapitel 5 näher erläutert. Der Gasfluss wurde während allen Experimenten auf insgesamt 50 mL/min eingestellt. Für die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherexperimente wurden folgende Gase verwendet:

- Stickstoff ( $N_2$ ) 5.0: 99,999 Vol.-%, Westfalen AG
- Sauerstoff ( $O_2$ ) 5.0: 99,999 Vol.-%, Westfalen AG
- 7,5% Wasserstoff ( $H_2$ ) in Argon (Ar), Air Liquide
- $1033 \pm 21$  ppm Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ) in Stickstoff ( $N_2$ ), Air Liquide
- $1003 \pm 20$  ppm Stickstoffmonoxid (NO) in Stickstoff ( $N_2$ ), Westfalen AG

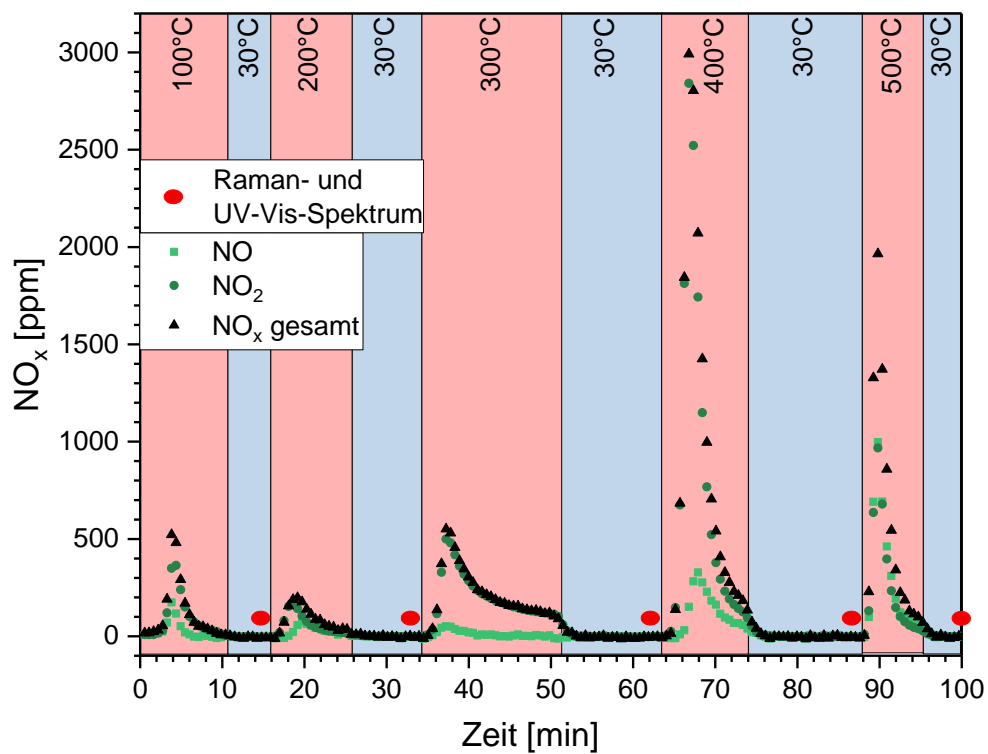
Vor der  $NO_x$ -Einspeicherung in die Probe wurde diese zunächst entweder oxidativ oder reduktiv vorbehandelt (siehe Abbildung 7). Bei der oxidativen Vorbehandlung wurde die Probe für eine Stunde bei 400°C 20%  $O_2$  in  $N_2$  (synthetische Luft) ausgesetzt und anschließend auf 30°C abgekühlt. Die Heiz- und Kühlraten betrugen dabei 20°C/min. Während der reduktiven Behandlung wurde die Probe ebenfalls mit 20°C/min in synthetischer Luft auf 400°C geheizt und die synthetische Luft noch eine halbe Stunde bei 400°C durch die Probe geleitet. Anschließend wurde auf reinen Stickstoff umgestellt, um den Sauerstoff aus der Gasphase zu entfernen. Danach erfolgte die eigentliche reduktive Behandlung, bei der eine halbe Stunde lang bei 400°C 7,5%  $H_2$  in Ar durch die Probe geleitet wurden. Daraufhin wurde die Probe in reinem Stickstoff mit 20°C/min auf 30°C abgekühlt und anschließend wurde nochmals für 10 Minuten synthetische Luft durch die Probe geleitet.



**Abbildung 6:** (a) Temperaturverlauf und verwendete Gase während der oxidativen Vorbehandlung. (b) Temperaturverlauf und verwendete Gase während der reduktiven Vorbehandlung.

Während der  $NO_x$ -Einspeicherung war entweder die  $NO_2$ - oder NO-Flasche angeschlossen und die 1000 ppm  $NO_x$  wurden entweder mit synthetischer Luft oder mit reinem Stickstoff auf 500 ppm  $NO_x$  verdünnt. Nachdem das Gas durch die Probe geflossen war, wurde es zur Analyse in ein FT-IR-Spektrometer weitergeleitet. Die Gasphasenanalyse mittels FT-IR-Spektroskopie verlief dabei ebenfalls automatisiert, sodass dort das nichteingespeicherte  $NO_x$  in Abhängigkeit von der Zeit detektiert und eine  $NO_x$ -Durchbruchkurve erhalten wurde. Zur Bestimmung der  $NO_x$ -Speicherkapazität der Probe wurde ebenfalls die  $NO_x$ -Durchbruchkurve der leeren Zelle vermessen. Aus der Differenz der  $NO_x$ -Durchbruchkurven der leeren und der beladenen Messzelle konnte dann die  $NO_x$ -Speicherkapazität bestimmt werden.

Neben der  $NO_x$ -Einspeicherung wurde die  $NO_x$ -Desorption untersucht. Dazu wurde nach der  $NO_x$ -Einspeicherung mittels FT-IR-Gasphasenanalyse die desorbierte Menge an  $NO_x$  in 100°C-Schritten im Bereich von 100°C und 500°C bestimmt. Dies erfolgte, indem die Probe nach der  $NO_x$ -Einspeicherung in 20%  $O_2/N_2$  auf die jeweilige Temperatur erhitzt und die Temperatur so lange gehalten wurde, bis die  $NO_x$ -Konzentration auf unter 100 ppm in der FT-IR-Gasphasenanalyse gefallen ist. Dann wurde die Temperatur ebenfalls in 20%  $O_2/N_2$  auf 30°C reduziert. Bei 30°C wurde schließlich ein Raman- und UV-Vis-Spektrum aufgenommen und anschließend auf die nächste Temperatur geheizt wurde. In Abbildung 7 ist beispielhaft ein Versuchsablauf dargestellt.



**Abbildung 7:** Beispielhafter Versuchsablauf eines NO<sub>x</sub>-Desorptionsexperimentes. Die NO- (hellgrün) und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen (grün) wurden mittels FT-IR-Gasphasenanalyse verfolgt. Die NO<sub>x</sub>-Gesamtmenge (schwarz) ergibt sich aus Addition der NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentration. Nach dem Abkühlen auf 30°C wurde jeweils ein Raman- und ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen (rote Punkte) bevor auf die nächste Temperatur geheizt wurde.

---

## 4 Charakterisierung von Ceroxid mittels einer Kombination von spektroskopischen Methoden: Ceroxid und seine Defektstruktur

---

Ceroxid wird in verschiedensten Anwendungen genutzt, wie in der Abgaskatalyse<sup>[26, 40]</sup>, als Katalysator zur Wasserstoffproduktion und -aufreinigung<sup>[41]</sup>, als Elektrolyt in Festoxid-Brennstoffzellen<sup>[42, 43]</sup> oder als Photokatalysator<sup>[44]</sup>. Eine spezielle Eigenschaft des Ceroxids ist dabei die einfache Freisetzung von Sauerstoff und somit eine einfache Bildung von Defekten.<sup>[45, 46]</sup> Da Defekte an Reaktionen teilhaben oder sie beeinflussen können, sind diese von besonderem Interesse.<sup>[26, 43, 44, 47, 48]</sup> So ist z. B. die Bildung von intrinsischen Sauerstoffleerstellen in Ceroxid für die Sauerstoffionen-Leitfähigkeit in Festoxid-Brennstoffzellen verantwortlich.<sup>[43]</sup> Zudem wurde in letzter Zeit die Wichtigkeit von Sauerstoffleerstellen für katalytische Anwendungen demonstriert, wie z. B. bei der CO-Oxidation und in NO<sub>x</sub>-Speicher-Reduktions-Katalysatoren.<sup>[44, 45, 47, 49–51]</sup>

Die Defekte in Ceroxid wurden in der Vergangenheit ausgiebig erforscht, wobei der Fokus entweder auf deren Bildung durch Dotierung mit Fremdatomen<sup>[52–55]</sup> oder durch die Behandlung in oxidativer oder reduktiver Atmosphäre<sup>[56–59]</sup>, auf deren Abhängigkeit von der Kristallitgröße<sup>[60–64]</sup> oder deren atomarer Oberflächenstruktur lag<sup>[65–67]</sup>. Die Untersuchungen basierten dabei meist auf lediglich einem Typ einer Ceroxid-Probe, welche entweder dotiert oder behandelt wurde. Allerdings berücksichtigt eine solche Vorgehensweise nicht den Einfluss von Synthesebedingungen auf die Eigenschaften des Ceroxids. In diesem Zusammenhang stellt sich daher die Frage, durch welche (Defekt-)Eigenschaften ein spezifisches Ceroxid definiert ist und wie diese durch die Synthese beeinflusst werden?

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen kommerziellen (siehe Kapitel 3.1, Tabelle 2) und synthetisierten Ceroxid-Proben (siehe Kapitel 3.1, Tabelle 1) im Detail untersucht, um deren charakteristischen Eigenschaften zu identifizieren. Neben der Charakterisierung der Ceroxid-Eigenschaften wurden verschiedene Methoden miteinander kombiniert, um weitere Informationen zu extrahieren. Die Ergebnisse aus der Veröffentlichung „A. Filtschew, K. Hofmann, C. Hess. Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach. J. Phys. Chem. C., 120(12), 2016“ wurden in diesem Kapitel mit Erlaubnis des Journal of Physical Chemistry C, Copyright 2016 American Chemical Society wiederverwendet.<sup>[68]</sup>

---

### 4.1 Röntgenbeugung und N<sub>2</sub>-Physisorption

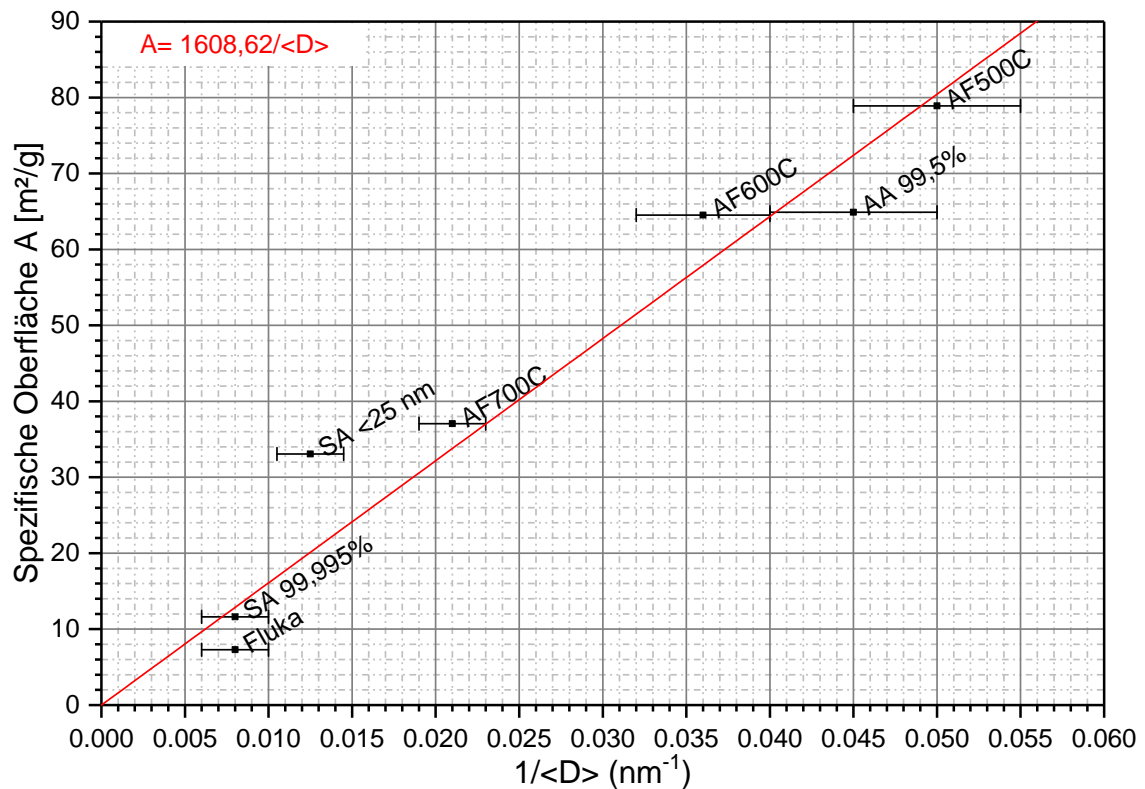
---

In Tabelle 3 sind die kristallographischen Daten und die spezifischen Oberflächen nach Brunauer-Emmett-Teller der untersuchten Ceroxid-Proben aufgelistet. Im Anhang A.1 sind die zu den jeweiligen Proben gehörigen Diffraktogramme (siehe Abbildungen A 2 - A 11), sowie die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels des BET-Modells (siehe Abbildungen A 12 - A 18) dargestellt. Nahezu alle Proben besitzen einen Gitterparameter von etwa 5,412 Å. Lediglich die Proben mit Kristallitgrößen von ≤25 nm weisen höhere Gitterparameter auf. Diese höheren Gitterparameter können durch sogenannte Mikrospannungseffekte erklärt werden. Diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Spanier *et al.* und Zhang *et al.*. In beiden Arbeiten wurde für Kristallite >25 nm ein Gitterparameter von 5,409 Å beobachtet, welcher schließlich für Kristallite <25 nm zunahm.<sup>[60, 62]</sup> Eine Ausnahme stellt die Probe SA 99,995% dar, welche im Vergleich zu den anderen Proben mit ähnlicher Kristallitgröße einen unerwartet großen Gitterparameter besitzt.

Abbildung 8 stellt die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der inversen durchschnittlichen Kristallitgröße sowie die lineare Regression der experimentellen Daten dar. Aufgrund des linearen Verlaufs kann die Kristallform näherungsweise als sphärisch angesehen werden. Die Probe SA <25 nm weicht jedoch von diesem linearen Verhalten ab, was durch die Anwesenheit von Verunreinigungen begründet werden kann. Wie später diskutiert wird, ist diese Probe durch Kohlenwasserstoffe stabilisiert. Diese Kohlenwasserstoffe können ebenfalls Stickstoff adsorbieren und führen folglich zu einer höheren spezifischen Oberfläche.

**Tabelle 3:** Kristallographische Daten und spezifische Oberflächen der untersuchten Ceroxid-Proben.

Probe	durchschnittliche Kristallitgröße ( $\langle D \rangle$ ) [nm]	Gitterparameter ( $a$ ) [Å]	spezifische Oberfläche (BET) [m <sup>2</sup> /g]
Fluka	~100–150	5,4122(2)	7,3
SA 99,995%	~100–150	5,4128(2)	11,6
SA <25 nm	~70–90	5,4120(2)	33,1
AA 99,5%	~20–25	5,4137(4)	64,9
AF500C	~20	5,4163(6)	78,9
AF600C	~25–30	5,4121(6)	64,5
AF700C	~45–50	5,4120(3)	37,0
AF800C	~150–200	5,4123(3)	<1
AF900C	~500–600	5,4121(2)	<1
AF1000C	≥1000	5,4122(3)	<1



**Abbildung 8:** Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der inversen durchschnittlichen Kristallitgröße. Die rote Linie repräsentiert eine lineare Regression der experimentellen Daten.

## 4.2 Raman-Spektroskopie

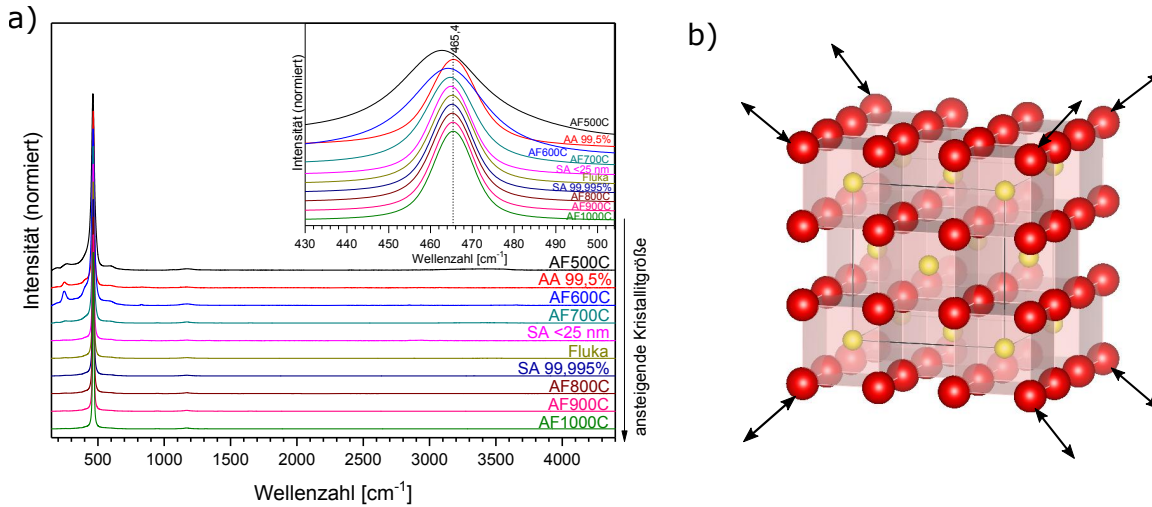
Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die Raman-Spektren der Ceroxid-Proben unter Verwendung einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm und einer Laserleistung von 1,5 mW. Während Abbildung 9 den gesamten spektralen Bereich darstellt, zeigt Abbildung 10 die vergrößerten Ansichten der Bereiche 150–1800  $\text{cm}^{-1}$  und 2500–4400  $\text{cm}^{-1}$ . In Tabelle 4 sind die Zuordnungen der Signale aufgelistet.

Die Raman-Spektren werden von einer Bande um etwa 465  $\text{cm}^{-1}$  dominiert, welche der symmetrischen Streckschwingung der  $\text{CeO}_8$ -Einheiten ( $\text{F}_{2g}$ -Mode) im Ceroxid-Gitter zugeordnet wird (siehe Abbildung 9b).<sup>[53, 69]</sup> Eine detaillierte Ansicht der  $\text{F}_{2g}$ -Mode ist in der Einfügung von Abbildung 9a dargestellt. Weiterhin zeigen alle Spektren charakteristische Banden des Ceroxid-Volumens bei 370, 550, 595, 660 und 1170  $\text{cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 10a).<sup>[69, 70]</sup> Laut Weber *et al.* können die Banden um 370 und 660  $\text{cm}^{-1}$  Raman-Moden zweiter Ordnung zugeordnet werden.<sup>[69]</sup> Genau genommen resultiert die Bande um 370  $\text{cm}^{-1}$  aus einer Kombination von  $\text{A}_{1g}$ -,  $\text{E}_g$ - und  $\text{F}_{2g}$ -Streu-Tensoren, während die Bande um 660  $\text{cm}^{-1}$  aus einer Mischung von  $\text{A}_{1g}$ - und  $\text{E}_g$ -Streu-Tensoren herrührt.<sup>[69]</sup> Die Banden bei 550 und 595  $\text{cm}^{-1}$  können jeweils  $\text{Ce}^{4+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ - und  $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ -Einheiten im Gitter des Ceroxids zugeordnet werden.<sup>[52–54, 71]</sup> Das Signal bei 1170  $\text{cm}^{-1}$  stammt von einer Raman-Mode zweiter Ordnung (2LO).<sup>[69]</sup>

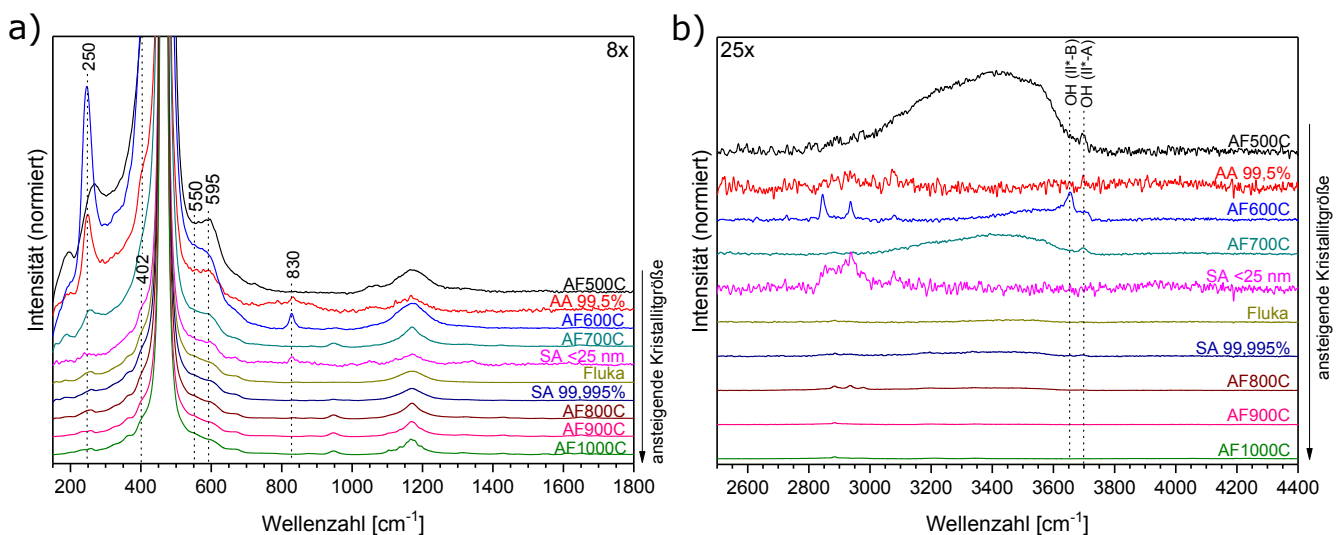
Zusätzlich zu den charakteristischen Volumen-Banden des Ceroxids sind Signale bei etwa 250 und 402  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Das Signal um 250  $\text{cm}^{-1}$  wurde in der Literatur einer 2TA-Schwingung des Ceroxids zugeordnet, wohingegen das Signal bei 402  $\text{cm}^{-1}$  einem Oberton der 2TA-Schwingung zugeordnet wurde.<sup>[69]</sup> Weiterhin konnten für einige Proben schwächere Signale um 830  $\text{cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 10a) und im Bereich von 3600–3700  $\text{cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 10b) beobachtet werden. Diese Signale sind charakteristisch für die Anwesenheit von Oberflächendefekten.<sup>[57, 72, 73]</sup> Die Bande bei 830  $\text{cm}^{-1}$  wird der O-O-Streckschwingung von Peroxiden zugeordnet, welche durch die Adsorption von molekularem Sauerstoff an Zwei-Elektronen-Defekten entstehen.<sup>[57, 58, 74]</sup> Der Bereich zwischen 3600 und 3700  $\text{cm}^{-1}$  ist charakteristisch für die O-H-Streckschwingung von einzähnigen, zweifach und dreifach verbrückten Hydroxiden. Diese befinden sich an verschiedenen Positionen (eine oder keine Sauerstoffleerstelle in Nachbarschaft zum Hydroxid) auf der Oberfläche des Ceroxids und führen dementsprechend zu unterschiedlichen OH-Banden.<sup>[72, 73]</sup> Die breite Bande, die sich von 2850 bis 3700  $\text{cm}^{-1}$  erstreckt, wird der O-H-Streckschwingung von Wasserstoff-gebundenem Wasser zugeordnet, welches an der Oberfläche des Ceroxids adsorbiert ist.<sup>[75]</sup> Diese ist vor allem bei den Proben AF500C und AF700C zu beobachten. Die unterschiedlichen Intensitäten können dabei durch unterschiedliche Lagerungszeiten der Proben erklärt werden.

**Tabelle 4:** Zuordnung der beobachteten Raman-Signale.

Signal [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung	Quelle	Signal [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung	Quelle
250	Ce-O Oberflächenschwingung	[68, 71]	1312	?	
370	2TA ( $\text{A}_{1g}$ , $\text{E}_g$ , $\text{F}_{2g}$ )	[69]	1340	Kohlenwasserstoffe	[76]
407	Ce-O Oberflächenschwingung	[70]	1429	?	
465	$\text{F}_{2g}$	[69]	1469	?	
550	$\text{Ce}^{4+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$	[69, 71]	1543	?	
595	$\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$	[52–54, 69, 71]	1555	?	
660	2LO ( $\text{A}_{1g}$ , $\text{E}_g$ )	[69]	1606	?	
830	Peroxide	[57, 58, 74]	1616	?	
950	?		1652	?	
1048	ionisches Nitrat	[77]	1692	?	
1060	Carbonat	[19]	2800–3000	Kohlenwasserstoffe	[78]
1071	Carbonat	[19]	2850–3700	adsorbiertes Wasser	[75]
1104	?		3654	OH ( $\text{II}^*\text{-B}$ )	[72, 73]
1136	?		3699	OH ( $\text{II}^*\text{-A}$ )	[72, 73]
1170	2LO	[69]			

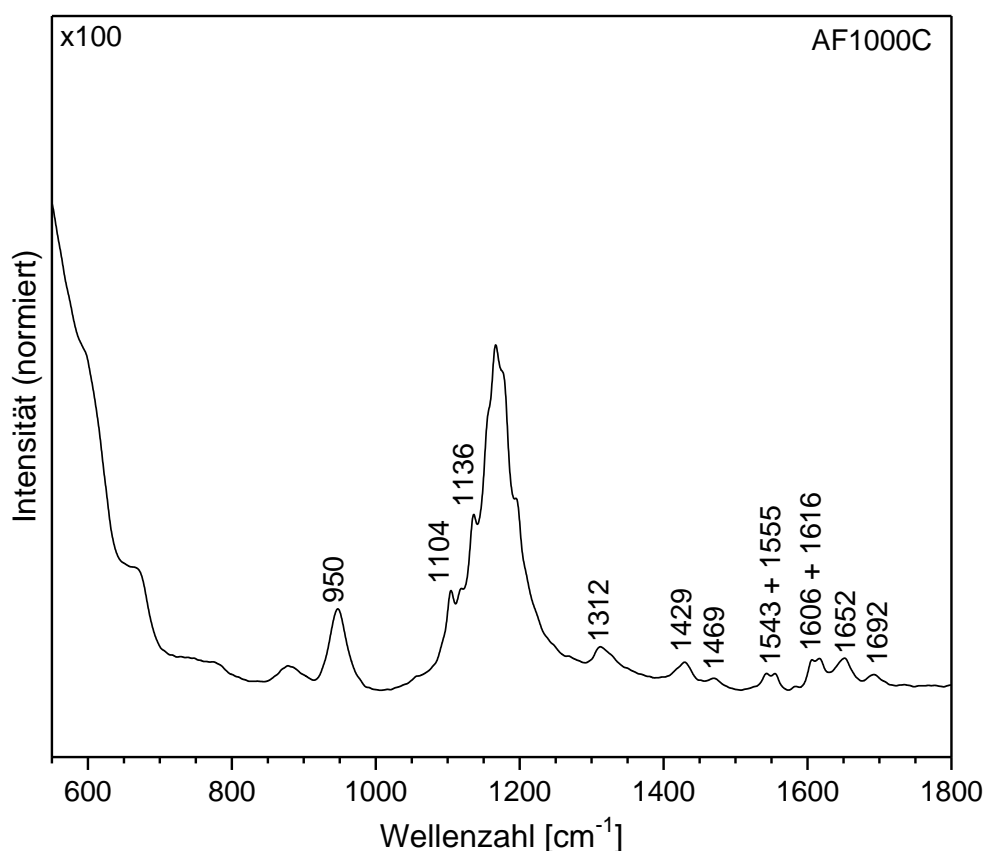


**Abbildung 9:** a) Raman-Spektren der Ceroxid-Proben bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm. Die Einfügung zeigt eine vergrößerte Ansicht der F<sub>2g</sub>-Mode. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. b) Darstellung der F<sub>2g</sub>-Gitterschwingung. Sauerstoffatome sind in rot und Ceratome in gelb dargestellt.



**Abbildung 10:** a) Vergrößerte Darstellung (8x) des Bereichs 150–1800 cm<sup>-1</sup> der in Abbildung 9 gezeigten Raman-Spektren. b) Vergrößerte Darstellung (x25) des Bereichs 2500–4400 cm<sup>-1</sup> der in Abbildung 9 gezeigten Raman-Spektren. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt.

Neben den Banden, die dem Ceroxid selbst zugeordnet wurden, konnten in einigen Proben Verunreinigungen beobachtet werden. Das Spektrum der Probe AF500C besitzt zwei Banden um  $1048$  und  $1071\text{ cm}^{-1}$ . Die Erstere entsteht durch die Streckschwingung von ionischem Nitrat<sup>[77]</sup> und weist somit auf eine unvollständige Zersetzung des Cer(III)-nitrat Hexahydrates während der Kalzinierung hin. Die zweite Bande resultiert aus der Streckschwingung von Carbonaten.<sup>[19]</sup> Carbonat-Banden wurden ebenfalls auf der Probe AA 99,5% um  $1060\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Probe SA <25 nm besitzt sowohl Banden für Carbonate ( $1060\text{ cm}^{-1}$ ), als auch für Kohlenwasserstoffe ( $1340\text{ cm}^{-1}$ <sup>[76]</sup>,  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ <sup>[78]</sup>). Diese sind wahrscheinlich für die Stabilisierung der Kristallitgröße zuständig. Außerdem konnte eine Fremdphase ( $950\text{ cm}^{-1}$ ,  $1104\text{ cm}^{-1}$ ,  $1136\text{ cm}^{-1}$ ,  $1312\text{ cm}^{-1}$ ,  $1429\text{ cm}^{-1}$ ,  $1469\text{ cm}^{-1}$  und verschiedene Signale im Bereich von  $1500\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ ) auf den synthetisierten Proben beobachtet werden, deren Banden mit zunehmender Kalzinierungstemperatur der synthetisierten Proben an Intensität gewannen (siehe Abbildung 11). Diese Fremdphase lag jedoch wahrscheinlich nur in sehr geringen Mengen vor, da keine andere Methode (XRD, DRIFTS) deren Anwesenheit verifizieren konnte.



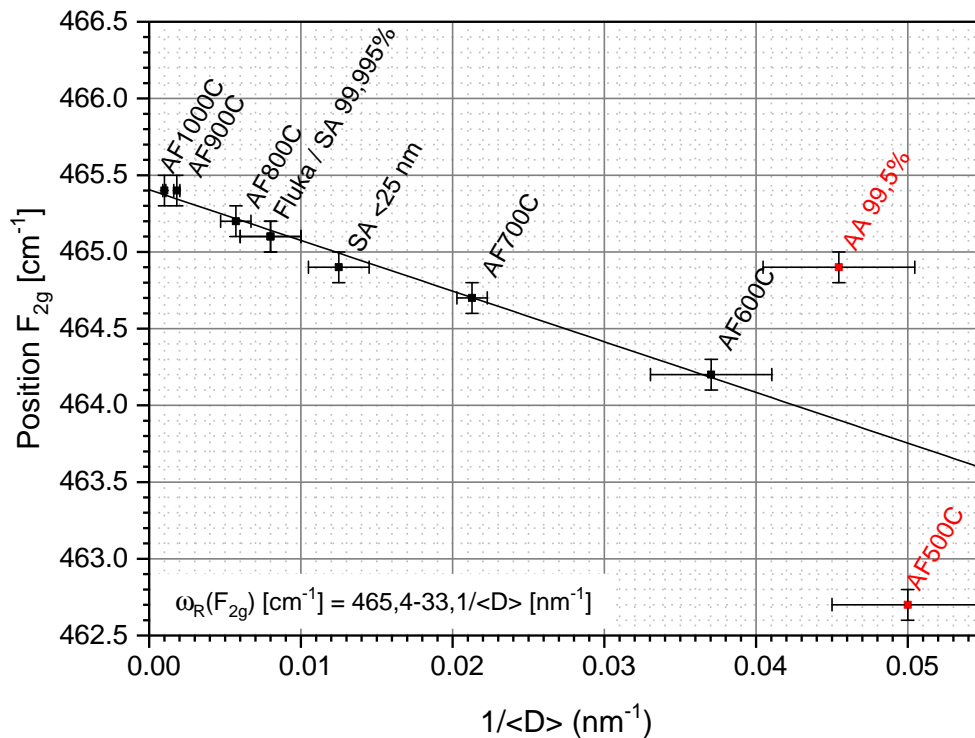
**Abbildung 11:** Vergrößerte Darstellung (x100) des Raman-Spektrums der Probe AF1000C. Das Spektrum zeigt die Anwesenheit einer Fremdphase.

Beim Vergleich der Raman-Spektren der Ceroxid-Proben konnte eine Rot-Verschiebung und eine asymmetrische Verbreiterung der  $F_{2g}$ -Mode (siehe Abbildung 9a), sowie eine Intensitätszunahme der Defektsignale um  $550\text{ cm}^{-1}$  und  $595\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 10a) mit abnehmender Kristallitgröße beobachtet werden. Diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit früheren Literaturergebnissen.<sup>[60, 61, 79]</sup> Die Verbreiterung der  $F_{2g}$ -Mode lässt sich dabei der zunehmenden Begrenzung der Phononen zuschreiben.<sup>[60, 61, 79]</sup> Dies wird durch die lineare Abhängigkeit der  $F_{2g}$ -Bandenposition von der inversen durchschnittlichen Kristallitgröße bestätigt (siehe Abbildung 12). Eine solche Rot-Verschiebung mit abnehmender Kristallitgröße wurde bereits in früheren Arbeiten beobachtet.<sup>[60, 63, 80]</sup> Die beiden Proben AF500C und AA 99,5% weichen hingegen von diesem Verhalten ab.

Das Intensitätsverhältnis der beiden Defektsignale um  $550\text{ cm}^{-1}$  und  $595\text{ cm}^{-1}$  variiert von Probe zu Probe (siehe Abbildung 10a). Während für große Kristallite die Bande um  $595\text{ cm}^{-1}$  immer schwächer als die Bande um  $550\text{ cm}^{-1}$  ist,



erreichen die beiden Banden für kleine Kristallite eine vergleichbare Intensität. Eine Ausnahme bildet wiederum die Probe AF500C, welche eine stärkere Bande bei  $595\text{ cm}^{-1}$  aufweist. Die Oberflächensignale, wie die der Peroxide und Hydroxide, sind am deutlichsten sichtbar für Proben mit einer hohen spezifischen Oberfläche oder einer kleinen Kristallitgröße (siehe Abbildung 10a und 10b), auch wenn für die Probe AF800C immer noch schwache Hydroxidbanden erkennbar sind (nicht gezeigt). Eine ähnliches Verhalten wurde für die Signale um  $250\text{ cm}^{-1}$  und  $402\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (siehe Abbildung 10a). Weiterhin ist zu beachten, dass die Raman-Spektren der Proben mit großen Kristalliten darauf hinweisen, dass die Bande um  $250\text{ cm}^{-1}$  aus mehr als einem Beitrag besteht. So wurden z. B. für die Proben AF900C und AF1000C zwei Maxima beobachtet, welche bei  $239\text{ cm}^{-1}$  und  $258\text{ cm}^{-1}$  liegen. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe AF500C lediglich ein Maximum bei  $268\text{ cm}^{-1}$ .

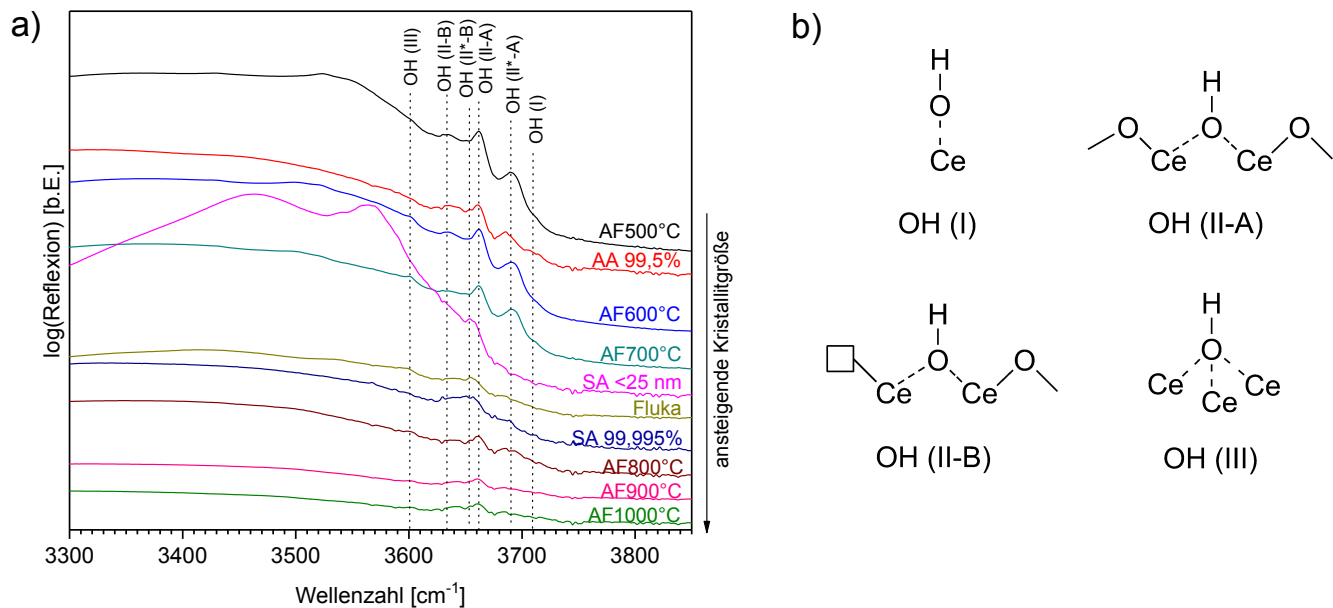


**Abbildung 12:** Abhängigkeit der  $F_{2g}$ -Signalposition von der inversen durchschnittlichen Kristallitgröße. Die schwarze Linie repräsentiert eine lineare Regression der experimentellen Daten.

### 4.3 Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)

In Abbildung 13a sind die DRIFT-Spektren der Ceroxid-Proben dargestellt, wobei vor allem der Bereich der O-H-Streckschwingungen untersucht wurde. Die Spektren zeigen charakteristische Hydroxid-Banden im Bereich von  $3580\text{--}3720\text{ cm}^{-1}$ , sowie eine breite Bande um etwa  $2850\text{--}3720\text{ cm}^{-1}$ , welche von adsorbiertem Wasser resultiert. Es können sechs verschiedene Hydroxid-Spezies identifiziert werden (OH (I), OH (II-A), OH (II\*-A), OH (II-B), OH (II\*-B) und OH (III)). Entsprechend der Literatur repräsentiert die Hydroxid-Spezies Typ I die einzähnigen, Typ II die zweifach verbrückten und Typ III die dreifach verbrückten Hydroxid-Gruppen (siehe Abbildung 13b).<sup>[73]</sup>

Die Spezies OH (II-A) ( $3662\text{ cm}^{-1}$ ) und OH (II-B) ( $3634\text{ cm}^{-1}$ ) sind in jeder Probe vorhanden. Der Unterschied der beiden Spezies besteht darin, dass die Spezies OH (II-B) einer zweifach verbrückten Hydroxid-Gruppe entspricht, die benachbart zu einer Sauerstoffleerstelle an der Oberfläche ist, während die Spezies OH (II-A) keine benachbarte Sauerstoffleerstelle besitzt.<sup>[73]</sup> Weiterhin konnten die Hydroxid-Spezies OH (II\*-A) ( $3690\text{ cm}^{-1}$ ) und OH (II\*-B) ( $3652\text{ cm}^{-1}$ ) bei den Proben AF500C, AA 99,5%, AF600C, AF700C, SA 99,995% und AF800C beobachtet werden. Hierzu konnten Badri *et al.* zeigen, dass die Reduktion von Ceroxid eine Verschiebung der Hydroxid-Spezies OH (II-A) und OH (II-B) zu höheren Wellenzahlen verursacht. Dabei waren die DRIFT-Spektren nach der Reduktion des Ceroxids von diesen blau-



**Abbildung 13:** a) DRIFT-Spektren der kommerziellen und synthetisierten Proben. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. b) Beobachtete Hydroxid-Spezies.

verschobenen Banden dominiert, welche folglich zweifach verbrückten Hydroxiden auf reduziertem Ceroxid zugeordnet und als OH (II\*-A) und OH (II\*-B) bezeichnet wurden.<sup>[73]</sup> Zusätzlich zu den zweifach verbrückten Hydroxid-Gruppen waren bei einigen Proben einfach koordinierte Hydroxid-Gruppen anwesend. Diese konnten über eine schwache Schulter bei 3720 cm<sup>-1</sup> bei den Proben AF500C, AA 99,5%, AF600C und AF700C identifiziert werden. Die Typ III-Hydroxide wurden um 3600 cm<sup>-1</sup> bei den Proben AF600C, AF700C, Fluka und AF800C beobachtet.

Proben mit höheren spezifischen Oberflächen zeigten eine höhere Intensität bei den Hydroxid-Schwingungen, wobei die OH (II-A)-Spezies die höchste Intensität aufwies. Weiterhin sollte vermerkt werden, dass die synthetisierten Proben ein ähnliches Intensitätsverhältnis der Hydroxide aufwiesen. Das DRIFT-Spektrum der Probe SA <25 nm zeigte außerdem Banden, die von Kohlenwasserstoffen und koordinierten Carbonaten herrührten. Die Kohlenwasserstoffe konnten in einem Bereich von 2800–3000 cm<sup>-1</sup> und die Carbonate in einem Bereich von 1200–1700 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden (siehe Abbildung 14).

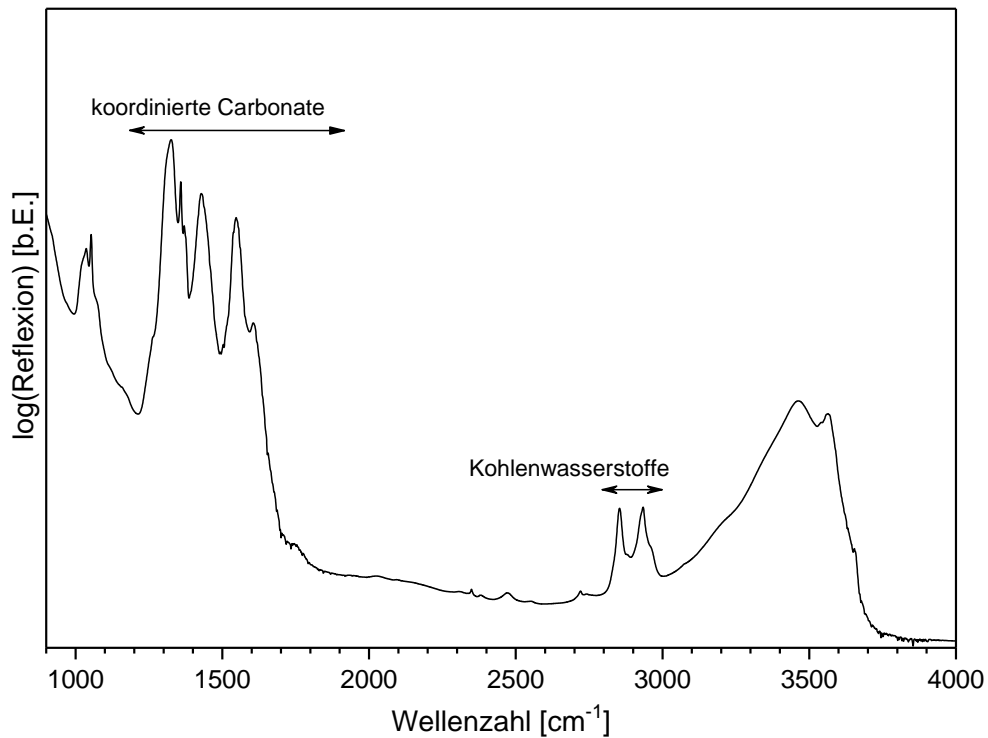
#### 4.4 UV-Vis-Spektroskopie

In Abbildung 15 sind die UV-Vis-Spektren der Ceroxid-Proben dargestellt. Mit Hilfe der UV-Vis-Spektren wurden zudem die Bandlücken des O(2p) → Ce(4f) Überganges bestimmt.<sup>[47, 81, 82]</sup> Da sowohl die Reflexion (R) des Weißstandards (MgO) als auch der Proben gemessen wurde, konnten  $R_{\infty}$  (Gleichung 7) und die Kubelka-Munk-Funktion ( $F(R_{\infty})$ ) (Gleichung 8) bestimmt werden.<sup>[83]</sup>

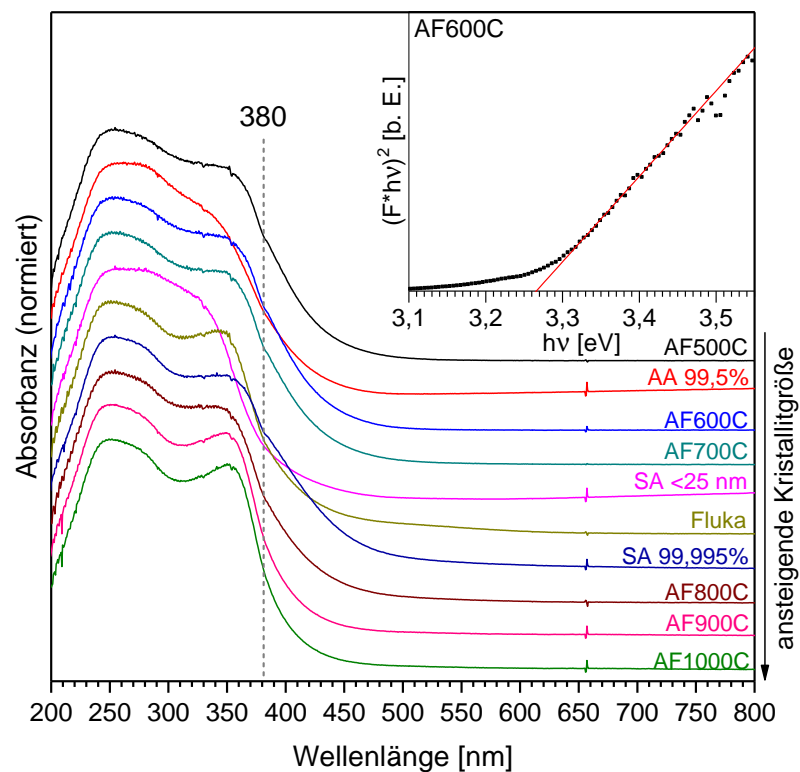
$$R_{\infty} = \frac{R_{Probe}}{R_{MgO}} \quad (7)$$

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha(\text{Absorptionskoeffizient})}{S(\text{Streukoeffizient})} \quad (8)$$

Wenn angenommen wird, dass der Streukoeffizient (S) näherungsweise konstant ist, ist die Kubelka-Munk-Funktion ( $F(R_{\infty})$ ) proportional zum Absorptionskoeffizienten ( $\alpha$ ) (Gleichung 8).<sup>[83]</sup> In der Literatur ist bekannt, dass der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  eines Halbleiters nahe der Absorptionskante über Gleichung 9 beschrieben werden kann, wobei  $h\nu$  die



**Abbildung 14:** DRIFT-Spektrum der Probe SA <25 nm. Die beobachteten Kohlenwasserstoff-Banden sowie die Banden koordinierter Carbonate sind in dem Spektrum markiert.



**Abbildung 15:** UV-Vis-Spektren der Ceroxid-Proben. Die Spektren wurden auf das Signal um 250 nm normiert und sind für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. Die gestrichelte Linie befindet sich bei 380 nm. Die Einfügung demonstriert die Bestimmung der Bandlücken-Energie am Beispiel der Probe AF600C.

Energie eines Photons ist und  $\eta$  von der Art des optischen Übergangs abhängt.  $\eta$  ist  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$ , 2 oder 3 für direkt erlaubte, direkt verbotene, indirekt erlaubte und indirekt verbotene Übergänge.<sup>[84–86]</sup>

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^\eta}{h\nu} \quad (9)$$

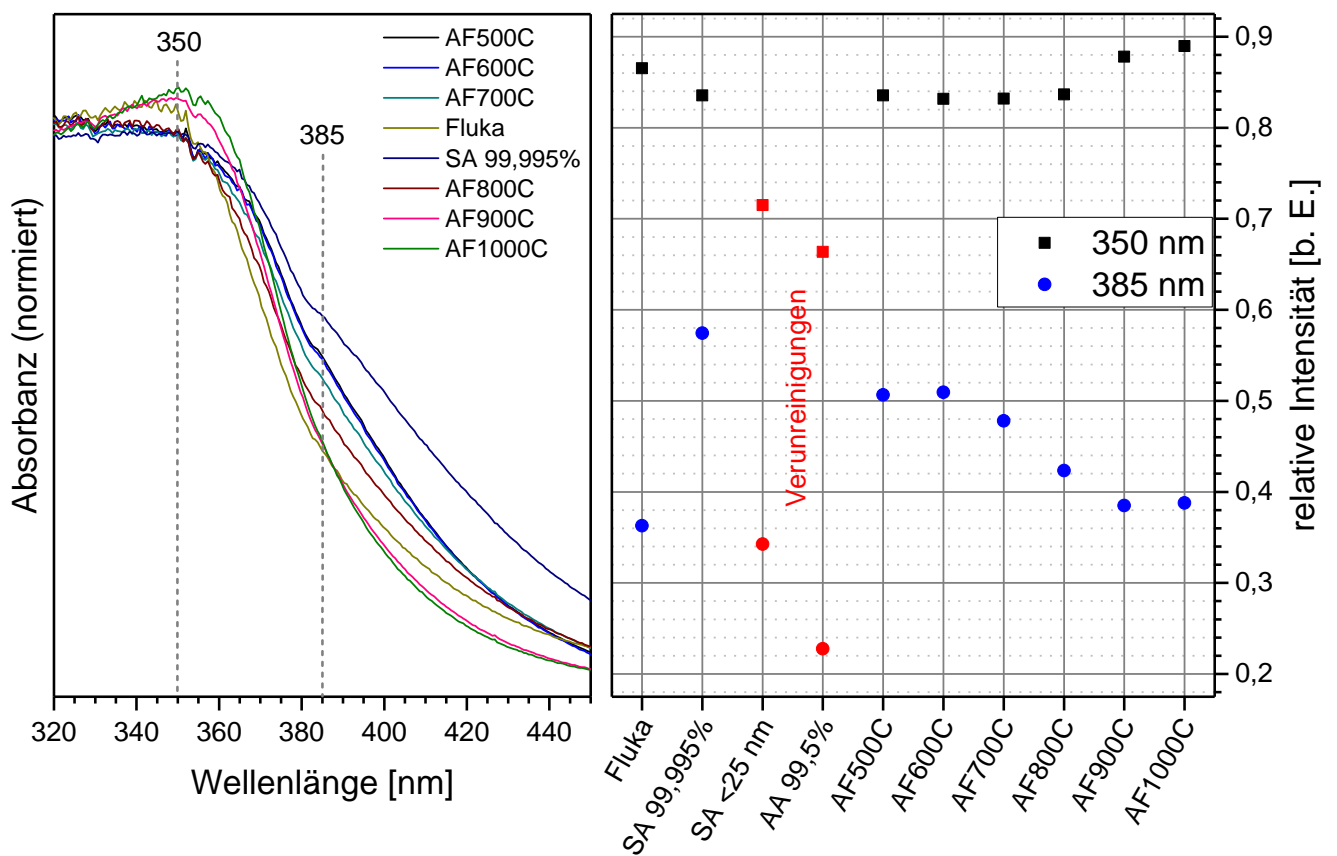
Folglich kann die Absorptionskante über eine Auftragung von  $(Fh\nu)^{1/\eta}$  gegen  $h\nu$  bestimmt werden. Nachdem eine lineare Regression durchgeführt wurde, ergibt der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der x-Achse die Energie der Bandlücke. Da Ceroxid sowohl eine direkte als auch indirekte Bandlücke besitzt,<sup>[87]</sup> kann  $\eta$  Werte von  $\frac{1}{2}$  oder 2 annehmen. In Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[87]</sup> wurde ein direkt erlaubter Übergang untersucht und somit  $(Fh\nu)^2$  gegen  $h\nu$  aufgetragen. Eine solche Auftragung ist beispielhaft an der Probe AF600C in der Einfügung von Abbildung 15 gezeigt. Die auf diese Weise bestimmten Bandlücken-Energien sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tabelle 5:** Direkte Bandlücken-Energien und durchschnittliche Kristallitgrößen der untersuchten Ceroxid-Proben.

Probe	Bandlücke ( $\pm 0,01$ ) [eV]	durchschnittliche Kristallitgröße ( $\langle D \rangle$ ) [nm]
Fluka	3,41	~100–150
SA 99,995%	3,23	~100–150
SA <25 nm	3,52	~70–90
AA 99,5%	3,35	~20–25
AF500C	3,27	~20
AF600C	3,27	~25–30
AF700C	3,28	~45–50
AF800C	3,31	~150–200
AF900C	3,32	~500–600
AF1000C	3,31	$\geq 1000$

Die UV-Vis Spektren enthalten mindestens vier Banden. Die intensivste Bande um 250 nm zeigt eine Asymmetrie, die auf eine weitere Bande um 280 nm hindeutet. Zusätzlich ist eine Bande um 350 nm zu beobachten, welche entweder als Schulter oder Maximum erkennbar ist. Bei genauerem Hinsehen ist außerdem für einige Proben (AF500C, AF600C, AF700C, SA 99,995%, Fluka und AF800C) um 380 nm ein Knick in den Spektren zu erkennen. Dieser Knick deutet auf eine zusätzliche Bande um 385 nm hin, welche am deutlichsten für die Probe SA 99,995% sichtbar ist. Weiterhin fällt auf, dass die beiden Banden (um 350 nm und 385 nm) ein gegensätzliches Verhalten zeigen. Je schwächer die Bande um 350 nm ist, umso deutlicher tritt die Bande um 385 nm hervor. Dieses Verhalten wird offensichtlich, wenn die relativen Intensitäten dieser Banden aufgetragen werden (siehe Abbildung 16). Eine Ausnahme bilden dabei die beiden Proben SA <25 nm und AA 99,5%, die jedoch auch Oberflächenstabilisatoren als Verunreinigungen enthalten.

Die bestimmten Bandlücken-Energien der Proben variieren in einem Bereich zwischen 3,27 eV und 3,52 eV. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von 3,1–3,7 eV für den direkten Übergang.<sup>[88–90]</sup> Bei den synthetisierten Proben kann eine Abnahme der Bandlücken-Energie mit abnehmender Kristallitgröße beobachtet werden (siehe Tabelle 5). Ein solches Verhalten wurde jedoch bei den kommerziellen Proben nicht beobachtet. So hat z. B. die Probe SA 99,995% mit einem Wert von 3,23 eV die geringste Bandlücken-Energie. Dieser Wert ist um 0,18 eV kleiner als bei der Probe Fluka, obwohl beide Proben vergleichbare Kristallitgrößen besitzen. Im Gegensatz dazu besitzt die Probe SA <25 nm von allen untersuchten Proben die größte Bandlücken-Energie (3,52 eV), obwohl sie eine mittlere Kristallitgröße aufweist.



**Abbildung 16:** Korrelation der UV-Vis-Banden um 350 nm und 385 nm. Links: Vergrößerte Darstellung der UV-Vis-Spektren. Rechts: Relative Intensitäten der Banden um 350 nm und 385 nm.

---

#### 4.5 Diskussion der Defektstrukturen unterschiedlicher Ceroxid-Proben

---

Die Proben wurden anhand verschiedener Methoden charakterisiert. Während die Röntgenbeugung keine Verunreinigungen detektieren konnte, wurden mit Hilfe der Raman- und DRIFT-Spektroskopie Kohlenwasserstoffe und Carbonate auf der Oberfläche der Probe SA <25 nm identifiziert (siehe Abbildungen 10 und 14). Diese Kohlenwasserstoffe und Carbonate wurden vermutlich für die Stabilisierung der Oberfläche verwendet. Die Anwesenheit dieser Spezies erklärt zudem die unerwartet hohe spezifische Oberfläche für eine Kristallitgröße von 70-90 nm.

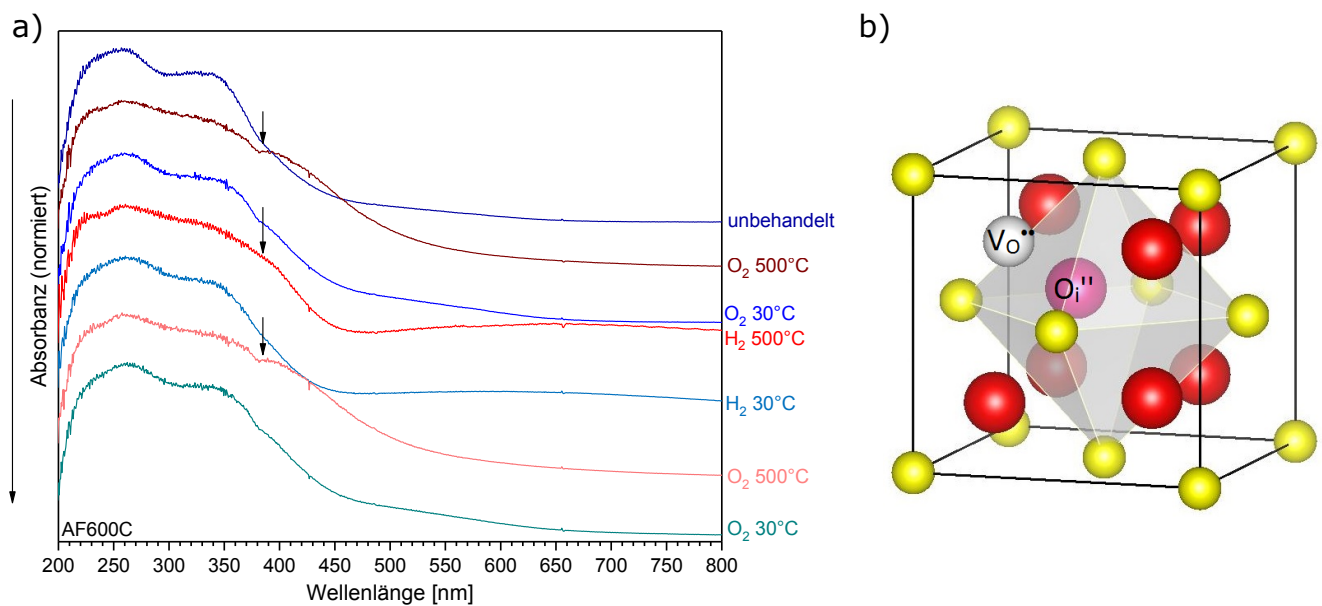
Im Raman-Spektrum der Probe AA 99,5% wurde eine Bande um  $1060\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (siehe Abbildung 10), welche Carbonaten zugeordnet werden kann. Außerdem war das Pulver dieser Probe im Vergleich zu den anderen Proben sehr locker gepackt. Dieser Zustand konnte auch nicht durch Zugabe von Wasser oder Ethanol verändert werden, sodass die Oberfläche vermutlich über Ladungen stabilisiert wurde.

Gemäß Abbildung 10 zeigt das Raman-Spektrum der synthetisierten Probe AF500C Banden, die Verunreinigungen mit Nitraten und Carbonaten zugeordnet werden können. Da lediglich die Probe AF500C Nitrate als Verunreinigungen enthält, kann deren Anwesenheit auf die unvollständige Zersetzung des Cer(III)-nitrat Hexahydrates zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu wird angenommen, dass die Carbonate durch eine Reaktion mit  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft entstehen. Da jegliche Verunreinigungen die Eigenschaften des Ceroxids beeinflussen können, sollte deren Anwesenheit bei der Interpretation des beobachteten Verhaltens berücksichtigt werden.

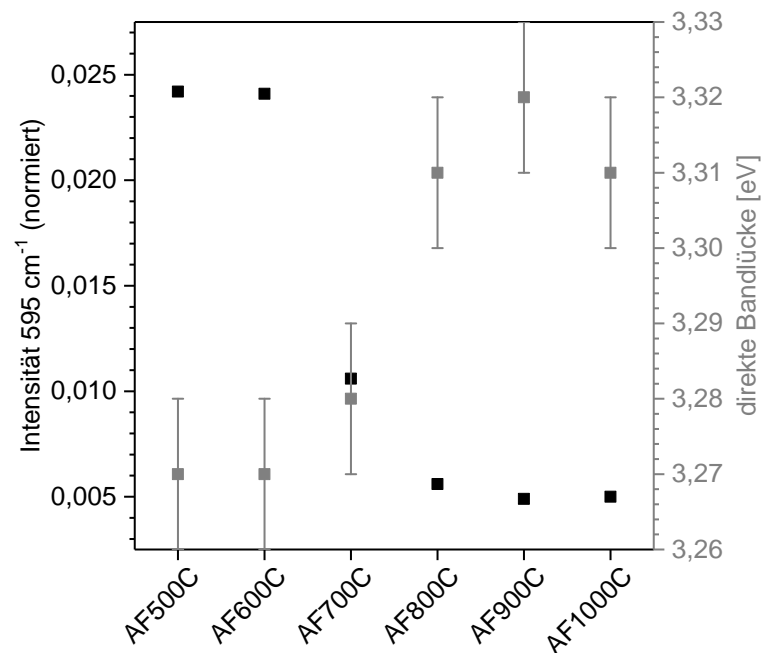
##### Volumendefekte

Genauere Untersuchungen der Gitterparameter zeigen höhere Werte für die drei Proben SA 99,995%, AA 99,5% und AF500C (siehe Tabelle 3). Spanier *et al.* und Zhang *et al.* beobachteten in ihrer Arbeit den Einfluss von Mikrospannungen für Kristallitgrößen kleiner als 25 nm.<sup>[60, 62]</sup> Basierend auf den Kristallitgrößen wäre ein größerer Gitterparameter für die Proben AA 99,5% und AF500C zu erwarten. Da jedoch beide Proben Verunreinigungen enthalten, kann ein Einfluss der Verunreinigungen auf die Gitterparameter nicht ausgeschlossen werden. Bei der Probe SA 99,995% konnten weder Verunreinigungen (Raman, DRIFT) noch eine höhere Anzahl an Sauerstoffleerstellen oder Ce(III)-Atomen (Raman-Bande bei  $595\text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert werden (siehe Abbildung 10), welche den größeren Gitterparameter erklären würden. Jedoch zeigt die Probe in der UV-Vis-Spektroskopie ebenfalls Abweichungen. Die bestimmte Bandlücken-Energie ist im Vergleich zu den anderen Proben außergewöhnlich klein (siehe Tabelle 5). Bei genauerer Analyse der UV-Vis-Spektren konnte eine Schulter bei 385 nm beobachtet werden. Diese Schulter war besonders auffällig bei der Probe SA 99,995% und ist außerdem verantwortlich für die außergewöhnlich kleine Bandlücken-Energie. Bei Untersuchungen der Proben AF600C und Fluka unter oxidativen und reduktiven Bedingungen konnte beobachtet werden, dass die Bande um 385 nm besonders bei hohen Temperaturen, wie z. B.  $500^\circ\text{C}$ , ausgeprägt war. In Abbildung 17a sind die Ergebnisse eines solchen Experimentes für die Probe AF600C exemplarisch dargestellt. Während die Bande bei 385 nm bei hohen Temperaturen grundsätzlich an Intensität gewinnt, ist ihr Bandenprofil von den Behandlungsbedingungen abhängig. Besonders unter oxidativen Bedingungen ist die Bande stärker ausgeprägt und weist somit auf einen Zusammenhang mit einer Sauerstoffspezies hin. Bei hohen Temperaturen ist die Sauerstoffdiffusion erleichtert, sodass sich ein Sauerstoffatom von einem regulären Platz auf einen Zwischengitterplatz bewegen kann. Dieser Vorgang resultiert in der Bildung eines Frenkel-Defektes (siehe Abbildung 17b). Im Falle eines Sauerstoffdefizits, wie er bei der Reduktion von Ceroxid mit Wasserstoff entsteht, können weniger Sauerstoffatome einen solchen Frenkel-Defekt bilden. Frühere Arbeiten haben zudem gezeigt, dass Frenkel-Defekte elektronische Zwischenzustände bilden und folglich zu einer Abnahme der Bandlücken-Energie führen.<sup>[81, 82]</sup> Des Weiteren führt, gemäß der Berechnungen von Grieshammer *et al.*, die Bildung von Frenkel-Defekten zu einem größeren Gittervolumen,<sup>[91]</sup> was den größeren Gitterparameter der Probe SA 99,995% erklären könnte.

Im Allgemeinen liefert die UV-Vis-Spektroskopie einen Hinweis auf die Anwesenheit von Volumendefekten, da diese zu elektronischen Zwischenzuständen führen können und die Bandlücken-Energie infolgedessen abnimmt. In Tabelle 5



**Abbildung 17:** a) *In situ*-UV-Vis-Spektren der Probe AF600C unter oxidativen und reduktiven Bedingungen. Die Probe wurde abwechselnd für eine Stunde in synthetischer Luft und 7,5% H<sub>2</sub>/Ar bei 500°C behandelt. Die Messungen erfolgten in Anwesenheit des jeweiligen Gases bei 500°C und nach Abkühlen auf 30°C. Das oberste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe. Die Pfeile markieren die Bande bei 385 nm. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. b) Darstellung eines Frenkel-Defekts in Ceroxid.<sup>[92]</sup> Die roten Atome sind Sauerstoffatome, während die gelben Atome Ceratome darstellen. Die Sauerstoffleerstelle ist in weiß dargestellt und der Sauerstoff auf einem Zwischengitterplatz in rosa.



**Abbildung 18:** Vergleich der Bandlücken-Energien mit der Intensität des Raman-Defektsignals um 595 cm<sup>-1</sup> für die synthetisierten Proben.

ist zu erkennen, dass die Bandlücken-Energie mit abnehmender Kristallitgröße abnimmt. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von Patsalas *et al.* gemacht.<sup>[93]</sup> Basierend auf dem *quantum size*-Effekt sollte die Bandlücken-Energie auf Grund der stärkeren Lokalisation der Energiebänder mit abnehmender Kristallitgröße zunehmen. Frühere Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) haben jedoch gezeigt, dass an den Korngrenzen des Cerdioxids Cer(III)-oxid ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) vorliegt.<sup>[94]</sup> Skorodumova *et al.* sagten auf Basis von DFT-Berechnungen eine kleinere Bandlücke für Cer(III)-oxid im Vergleich zu Cerdioxid voraus.<sup>[95]</sup> Dieser Effekt scheint den *quantum size*-Effekt zu überwiegen, sodass es insgesamt bei abnehmender Kristallitgröße zu einer Abnahme und nicht zu einer Zunahme der Bandlücken-Energie kommt. Wie in Abbildung 10 zu erkennen ist, bestätigen die Raman-Spektren eine Zunahme der Volumendefekte (Sauerstoffleerstellen und Ce(III)-Atome auf Ce(IV)-Gitterstellen) mit abnehmender Kristallitgröße. In Abbildung 18 werden die Bandlücken-Energien der synthetisierten Proben mit der Intensität des Defektsignals um  $595\text{ cm}^{-1}$  verglichen. Dabei wurde eine Abnahme der Bandlücken-Energie mit ansteigender Defektdichte beobachtet. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Skorodumova *et al.*<sup>[95]</sup>

Beide Oberflächen-stabilisierten Proben SA <25 nm und AA 99,5% weisen eine höhere Bandlücken-Energie auf (siehe Tabelle 5). Dieses Verhalten kann durch die Stabilisierung der Ce(IV)-Zustände mittels funktionaler Gruppen auf der Oberfläche erklärt werden. Infolgedessen wird der *quantum size*-Effekt immer bedeutsamer und die Bandlücken-Energie nimmt zu. Die höhere Bandlücken-Energie der Probe SA <25 nm im Vergleich zur Probe AA 99,5% kann durch eine geringere Anzahl an Defekten in der Probe SA <25 nm erklärt werden (siehe Abbildung 10). Dementsprechend konnte ein Wechselspiel zwischen dem *quantum size*-Effekt und der Anwesenheit von Ce(III)-Atomen beobachtet werden.

Neben der UV-Vis-Spektroskopie können Volumendefekte ebenfalls mittels Raman-Spektroskopie detektiert werden. Spanier *et al.* berichteten, dass eine Verschiebung der  $F_{2g}$ -Bande mit den Gitterparametern beziehungsweise den Mikrospannungen korrelierte.<sup>[60]</sup> Diese Verschiebung der Raman-Bande  $\Delta\omega_i(q)$  kann über Gleichung 10 beschrieben werden. Hierbei beschreibt  $\omega_i(q)$  die Phononendispersion,  $\Delta a$  die Veränderung des Gitterparameters gegenüber  $a_0$  und  $\gamma$  den Grüneisen-Parameter.<sup>[60]</sup>

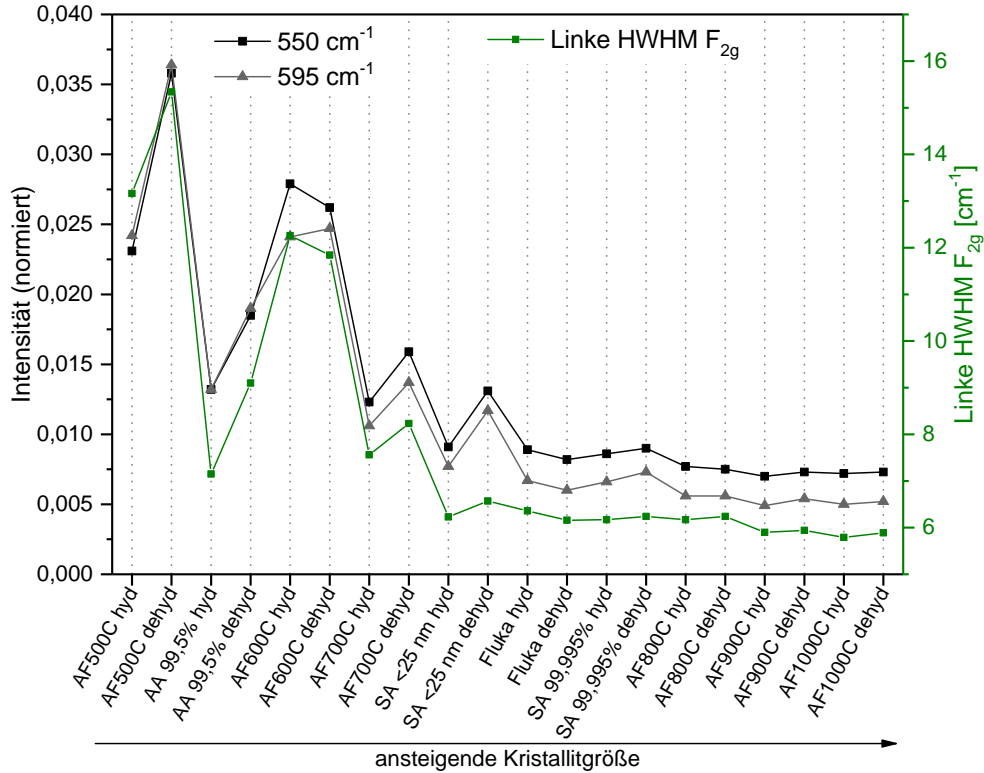
$$\Delta\omega_i(q) = -3\gamma\omega_i(q)\frac{\Delta a}{a_0} \quad (10)$$

Gemäß Gleichung 10 müsste die  $F_{2g}$ -Bande für alle Proben etwa auf der gleichen Position liegen. Ausgenommen davon sind die Proben SA 99,995%, AA 99,5% und AF500C auf Grund der größeren Gitterparameter (siehe Tabelle 3). Jedoch unterscheidet sich die Lage der Bande für nahezu alle Proben. Infolgedessen kann die Position nicht nur durch Gleichung 10 beschrieben werden. Es konnte dennoch eine lineare Abhängigkeit zwischen der  $F_{2g}$ -Position und der inversen durchschnittlichen Kristallitgröße gefunden werden (siehe Abbildung 12). Lediglich die Proben AA 99,5% und AF500C weichen von dieser Geraden ab. Jedoch wurden bei beiden Proben Verunreinigungen nachgewiesen. So scheint es, dass die Volumen-Verunreinigungen in der Probe AF500C zu einer weichen und die Oberflächenladungen der Probe AA 99,5% zu einer härteren  $F_{2g}$ -Mode führen.

Neben der Position wurde ebenfalls die Signalbreite der  $F_{2g}$ -Mode untersucht. Abbildungen 9 und 10 zeigen, dass mit ansteigender Kristallitgröße, sowohl die Signalbreite der  $F_{2g}$ -Mode als auch die Anzahl der Volumendefekte ( $550\text{ cm}^{-1}$  und  $595\text{ cm}^{-1}$ ) abnimmt. Abbildung 19 zeigt die Intensitäten der Volumendefekte und die linke Halbwertsbreite (engl.: left half width at half maximum, LHWHM) der  $F_{2g}$ -Mode für die unbehandelten (hyd) und dehydratisierten (dehyd) Proben (1 h,  $400^\circ\text{C}$ , 50 mL/min synthetische Luft). Die Intensitäten der Volumendefekte und die LHWHM zeigen einen ähnlichen Verlauf, was auf deren Korrelation hinweist. Des Weiteren ist anhand Abbildung 19 zu sehen, dass die Synthese von Ceroxid basierend auf der Kalzinierung von Cer(III)-nitrat Hexahydrat zu einer höheren Anzahl an Volumendefekten als bei den kommerziellen Proben führt. Die Menge an Volumendefekten im Ceroxid wird jedoch auch durch die



Kristallitgröße selbst beeinflusst, wie es auch schon in der Literatur beobachtet wurde.<sup>[60, 79, 94]</sup> Die Proben AA 99,5% und SA <25 nm weisen eine schwächere Intensität bei den Volumendefekten und eine kleinere LHWHM als die synthetisierten Proben auf. Demzufolge bestimmen die Synthese-Bedingungen zu einem gewissen Grad, wie viele Defekte im Ceroxid vorliegen.

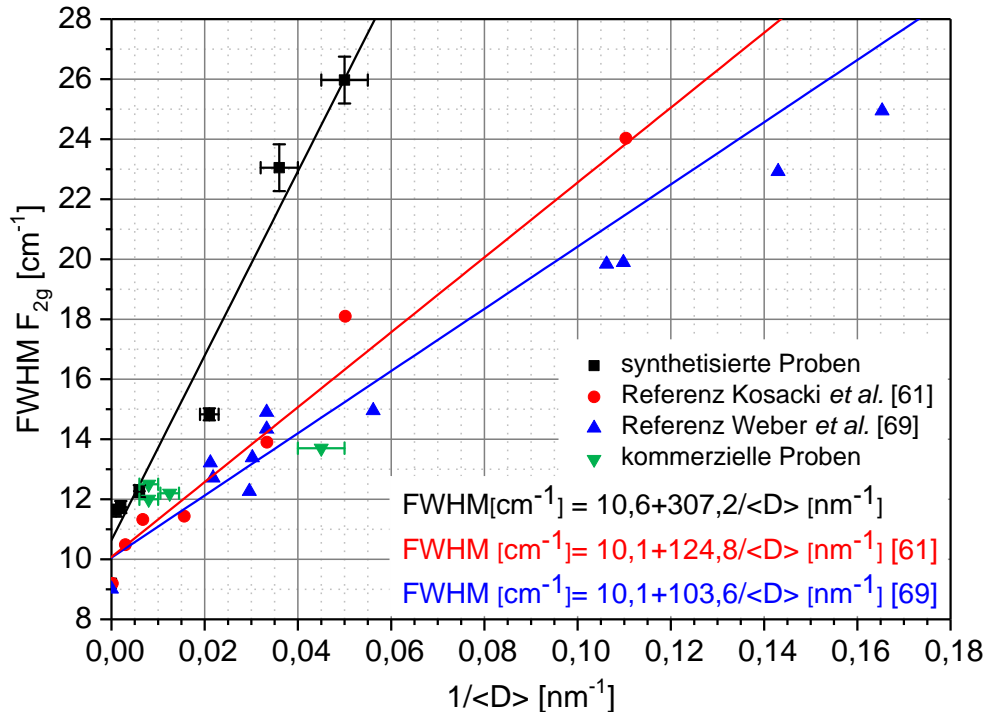


**Abbildung 19:** Intensitäten der Raman-Banden bei  $550\text{ cm}^{-1}$  und  $595\text{ cm}^{-1}$  sowie die linke halbe Halbwertsbreite (engl.: Half Width at Half Maximum, HWHM) der  $F_{2g}$ -Bande.

Im Zusammenhang mit dem Phonon Confinement Model (PCM) wurde eine zunehmende räumliche Begrenzung der  $F_{2g}$ -Gitterschwingung und demzufolge eine Verbreiterung der  $F_{2g}$ -Bande einer Abnahme der Kristallitgröße zugeschrieben.<sup>[60, 69, 96, 97]</sup> Basierend auf dieser Annahme wurde vorgeschlagen die Kristallitgröße des Ceroxids über die Halbwertsbreite der  $F_{2g}$ -Bande abzuschätzen.<sup>[61, 69, 98]</sup> Auf Grund der Korrelation zwischen der Intensität der Volumendefekte ( $550\text{ cm}^{-1}$  und  $595\text{ cm}^{-1}$ ) und der LHWHM der  $F_{2g}$ -Bande konnten jedoch gezeigt werden, dass die Gitterschwingung nicht nur allein durch die Kristallitgröße begrenzt wird, sondern ebenfalls durch Volumendefekte. Demzufolge ist die Bestimmung der Kristallitgröße mittels der Halbwertsbreite der  $F_{2g}$ -Bande fehlerbehaftet. Um diesen Punkt zu veranschaulichen, zeigt Abbildung 20 die Abhängigkeit der vollen Halbwertsbreite (engl.: full width at half maximum, FWHM) der  $F_{2g}$ -Bande von der inversen durchschnittlichen Kristallitgröße für die synthetisierten und kommerziellen Ceroxid-Proben, sowie für Ceroxid-Proben aus der Literatur. Die synthetisierten Proben sind durch schwarze Quadrate gekennzeichnet, während die kommerziellen Proben durch grüne Dreiecke dargestellt sind. Zum Vergleich wurden ebenfalls Literaturdaten von Kosacki *et al.*<sup>[61]</sup> und Weber *et al.*<sup>[69]</sup> hinzugefügt. Insgesamt wurde eine breite Verteilung der Datenpunkte beobachtet. Wichtig ist dabei, dass keine universelle Gerade für alle Ceroxid-Proben gefunden werden kann, die die Beziehung zwischen FWHM und der inversen durchschnittlichen Kristallitgröße beschreibt. Demzufolge führt jeder Typ von Ceroxid-Proben zu einer anderen linearen Beziehung. Beim Anpassen einer Regressionsgeraden an die Daten der synthetisierten Proben wurde Gleichung 11 gefunden.

$$FWHM[cm^{-1}] = 10,6 + 307,2 / \langle D \rangle \quad (11)$$

Weiterhin ist zu beachten, dass die kommerziellen Proben zwar nicht zu einer einzelnen, dafür jedoch zu den unterschiedlichen linearen Beziehungen passen. Demzufolge zeigen unsere Ergebnisse, dass die Bestimmung der Kristallitgröße mittels der Halbwertsbreite der  $F_{2g}$ -Bande ungeeignet ist. Die FWHM der  $F_{2g}$ -Bande kann hingegen als Indikator für die Dichte an Volumendefekten einer Ceroxid-Probe mit gegebener Kristallitgröße dienen.

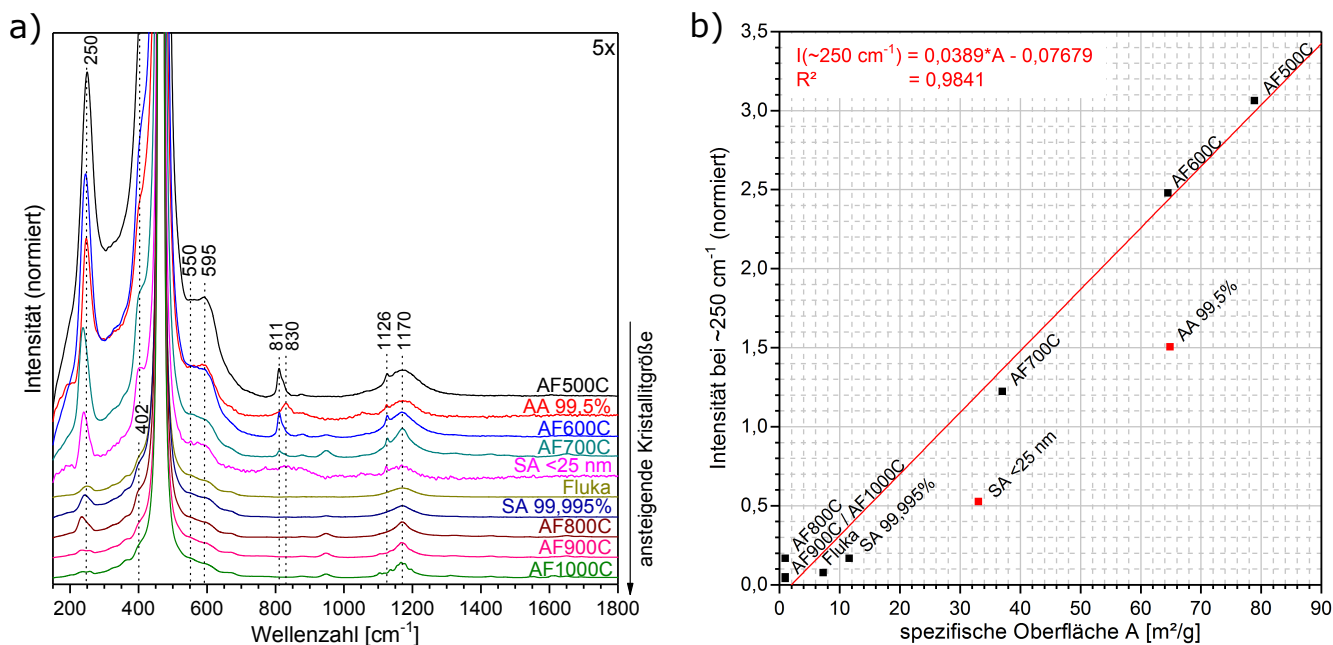


**Abbildung 20:** Abhängigkeit der vollen Halbwertsbreite (engl.: full width at half maximum, FWHM) der  $F_{2g}$ -Bande aus den Raman-Spektren von der inversen durchschnittlichen Kristallitgröße aus den XRD-Messungen für die synthetisierten und kommerziellen Ceroxid-Proben. Des Weiteren sind ebenfalls Daten von Ceroxid-Proben aus der Literatur eingezeichnet. Die drei Geraden folgen aus der linearen Regression der jeweiligen Punkte. Für weitere Details wird auf den Text verwiesen.

### Oberflächendefekte

Wie im Folgenden diskutiert wird, erlauben die Raman- und DRIFT-Spektroskopie die Detektion von Oberflächendefekten. In der Raman-Spektroskopie können Oberflächendefekte über Peroxid-, Superoxid- und Hydroxid-Banden detektiert werden (siehe Abbildung 10). Superoxide und Peroxide entstehen durch die Adsorption von molekularem Sauerstoff auf Ein-Elektronen- und Zwei-Elektronen-Defekten.<sup>[57]</sup> Hydroxide werden durch die Dissoziation von Wasser auf der Oberfläche erzeugt. Die Dissoziation des Wassers kann dabei zu unterschiedlichen Typen an Hydroxiden führen.<sup>[73]</sup> In den Raman-Spektren können lediglich zweifach verbrückte Hydroxide auf reduziertem Ceroxid beobachtet werden (siehe Abbildung 10b). Diese treten vor allem im Falle der synthetisierten Proben und der Probe SA 99,995% auf. Die Hydroxid-Gruppen, die mittels Raman-Spektroskopie beobachtet werden können (siehe Abbildung 10b), scheinen sich jedoch bezüglich ihrer Intensitätsverhältnisse und Hydroxid-Typen von denen mittels DRIFT-Spektroskopie detektierten (siehe Abbildung 13) zu unterscheiden. So zeigt z. B. das Raman-Spektrum der Probe AF500C lediglich ein Hydroxid-Signal, welches von Hydroxiden des Typs OH (II\*-A) abstammt, wohingegen die Probe AF600C sowohl durch Hydroxide des Typs OH (II\*-B), als auch durch Hydroxide des Typs OH (II\*-A) charakterisiert ist. Im Gegensatz dazu, ist das Intensitätsverhältnis in der DRIFT-Spektroskopie für die beiden Typen von Hydroxid-Gruppen (OH (II\*-A) und OH (II\*-B)) für beide Proben (AF500C und AF600C) nahezu konstant. Die DRIFT-Spektroskopie ist im Vergleich zur Raman-Spektroskopie empfindlicher für unterschiedliche Hydroxid-Spezies. Die Typen und Mengen an Hydroxiden hängen im Allgemeinen von der Probe selbst ab. Die Probe SA <25 nm hat z. B. lediglich eine geringe Konzentration an Hydroxiden, was

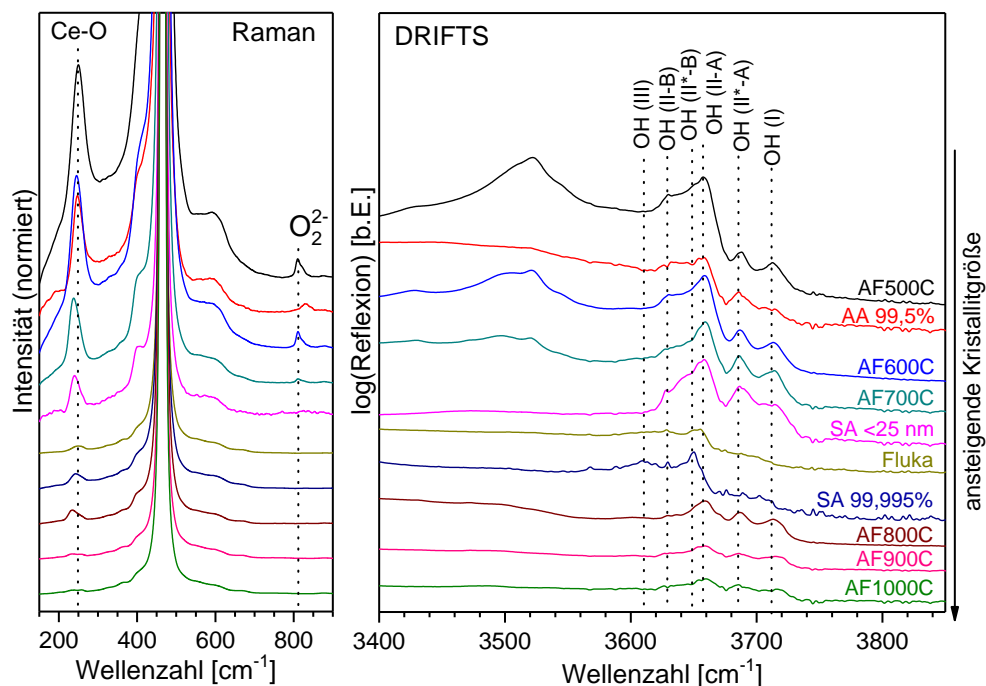
durch die Anwesenheit von Oberflächen-stabilisierenden Kohlenwasserstoffen erklärt werden kann. Insgesamt nimmt die Menge an Oberflächendefekten mit kleiner werdender Oberfläche ab. Wie jedoch schon bereits für das Volumen diskutiert wurde, ist die Synthese auch bei der Art und Menge an gebildeten Oberflächendefekten ein entscheidender Faktor.



**Abbildung 21:** a) Raman-Spektren der dehydratisierten Cerioxide. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. b) Abhängigkeit der Raman-Bande um  $250 \text{ cm}^{-1}$  von der spezifischen Oberfläche. Die rote Gerade repräsentiert die lineare Regression der experimentellen Daten.

Die Raman-Spektren der Ceroxid-Proben zeigten entweder ein oder mehrere Signale um  $250 \text{ cm}^{-1}$ . In der Literatur wurde ein Signal um  $264 \text{ cm}^{-1}$  einer 2TA-Schwingung des Gitters zugeordnet.<sup>[57, 58, 60, 69]</sup> Ein 2TA-Signal wäre jedoch nur für ausgedehnte Kristallite zu erwarten. Die erhaltenen Ergebnisse widersprechen jedoch einer alleinigen Zuordnung zu einer Gitterschwingung. Einerseits befindet sich mehr als ein Signal um  $250 \text{ cm}^{-1}$ , was auf Signale unterschiedlichen Ursprungs hindeutet. Andererseits wird die höchste Intensität für kleine Kristallitgrößen beobachtet. Eine hohe Intensität bei kleinen Kristalliten widerspricht einer Zuordnung zu einer Gitterschwingung. Zusätzlich kann in Abbildung 21a gesehen werden, dass die Intensität des Signals um  $250 \text{ cm}^{-1}$  nach einer Behandlung bei  $400^\circ\text{C}$  in synthetischer Luft zunimmt. Die Intensität dieses Signals ist umso höher, je kleiner die Kristallitgröße ist. In Abbildung 21b ist die relative Intensität des Signals um  $250 \text{ cm}^{-1}$  gegen die spezifische Oberfläche aufgetragen. Dabei wurde eine lineare Abhängigkeit beobachtet. Auf Grund der Korrelation zwischen der Intensität und der Oberfläche kann schließlich gefolgert werden, dass es sich bei einem der Signale um  $250 \text{ cm}^{-1}$  um eine Oberflächen-bezogene Schwingung handelt. Bei den Proben mit großen Kristalliten wurde ein zweites Signal bei etwa  $258 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welches der 2TA-Schwingung des Gitters zugeordnet werden kann.

Die Proben SA <25 nm und AA 99,5% weichen von der in Abbildung 21b gefundenen linearen Abhängigkeit ab. Wie bereits oben diskutiert, besitzen beide Proben Verunreinigungen, die die schwächere Intensität des Signals erklären könnten. Beim Vergleich der Raman- und DRIFT-Spektren wurde schließlich festgestellt, dass sich die Intensität des Signals um  $250 \text{ cm}^{-1}$  ähnlich zu den Intensitäten der Hydroxid-Signale verhält (siehe Abbildung 22). So besitzt z. B. die Probe AF500C die höchste Intensität bei den Hydroxid-Signalen, wie es auch beim Signal um  $250 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurde. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe Fluka im Vergleich zu den Proben mit ähnlicher Kristallitgröße relativ geringe Intensitäten für die Hydroxide als auch für das Signal um  $250 \text{ cm}^{-1}$ . Im Allgemeinen nehmen die Intensitäten beider Signale mit zunehmender Kristallitgröße ab. Auf Grund dieser Beobachtungen wurde das Signal um  $250 \text{ cm}^{-1}$  zunächst zu einer



**Abbildung 22:** Raman- (links) und DRIFT-Spektren (rechts) der dehydratisierten Ceroxid-Proben. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt.

Ce-OH-Schwingung zugeordnet.<sup>[68]</sup> Neuere theoretische Untersuchungen von Schilling *et al.* haben jedoch ergeben, dass es sich bei einem der Signale um  $250\text{ cm}^{-1}$  um eine Ce-O-Oberflächenschwingung handelt, während <sup>[71]</sup>

#### 4.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Es wurden verschiedene Methoden zur Charakterisierung der synthetisierten und kommerziellen Ceroxid-Proben verwendet. Während die Raman- und DRIFT-Spektroskopie Informationen über die Oberfläche und die Anwesenheit von Oberflächendefekten lieferten, erlaubten die Raman- und UV-Vis-Spektroskopie eine Analyse der Volumendefekte. Dabei wurde insbesondere eine Korrelation zwischen den beobachteten Volumendefekten (Raman-Spektroskopie) und den mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmten Bandlücken-Energien gefunden. Weiterhin wurde gezeigt, dass für ein detailliertes Verständnis der Ceroxid-Defektstruktur eine Kombination verschiedener Methoden notwendig ist.

Die Untersuchungen unterschiedlicher Ceroxid-Proben lieferte neue Einblicke in Korrelationen und Synthese-bedingte Eigenschaften. So waren die Anzahl und die verschiedenen Arten von Defekten von der Synthese selbst abhängig. Die synthetisierten Ceroxid-Proben wiesen mehr Defekte als die kommerziellen Proben auf. Da das Reaktionsverhalten des Ceroxids von Defekten abhängig sein kann, könnten genaue Synthese-Bedingungen für diese von Wichtigkeit sein. Durch die Untersuchungen konnte zudem gezeigt werden, dass eines der Raman-Signale um  $250\text{ cm}^{-1}$  eher einer Oberflächenschwingung als einer 2TA-Schwingung zugeordnet werden sollte. DFT-Rechnungen von Schilling *et al.* ergaben schließlich, dass die Signale um  $250\text{ cm}^{-1}$  und  $402\text{ cm}^{-1}$  Ce-O-Oberflächenschwingungen entsprechen.<sup>[71]</sup> Des Weiteren ergab die detaillierte Analyse der  $F_{2g}$ -Bande, dass die Halbwertsbreite und somit Phononenbegrenzung nicht nur von der Kristallitgröße, sondern ebenfalls von der Anzahl der Defekte abhängt.

Für die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung werden große Oberflächen bevorzugt, da diese eine höhere Anzahl an Reaktionsstellen zur Verfügung stellen. Die höchsten Oberflächen wurden bei den Proben AF500C, AA 99,5% und AF600C beobachtet. Da die Proben AF500C und AA 99,5% jedoch Verunreinigungen enthalten, die ebenfalls das Reaktionsverhalten beeinflussen können, wurde für alle weiteren Untersuchungen die Probe AF600C verwendet.

---

## 5 Notwendigkeit und Einfluss des Fluidized Bed auf die Untersuchungen

---

Bei der Raman-Spektroskopie wird die Streuung von Licht an Materie betrachtet. Wird die Materie mit Licht bestrahlt, so können drei unterschiedliche Prozesse stattfinden. Das Licht kann zum Einen an der Materie gestreut werden, ohne dabei Energie abzugeben oder aufzunehmen (elastische Streuung, Rayleigh-Streuung). Dies ist der häufigste Prozess. Eine andere Möglichkeit ist, dass das Licht mit der Materie inelastisch wechselwirkt (Raman-Streuung) und dabei entweder Energie an die Materie abgibt (Stokes-Streuung) oder Energie von dieser aufnimmt (Anti-Stokes-Streuung). Zur Untersuchung der Materie wird in der Raman-Spektroskopie dieses inelastisch gestreute Licht verwendet. Dabei wechselwirkt nur eines von  $10^6$ - $10^8$  Photonen mit der Materie inelastisch. Demzufolge wird eine hohe Anzahl an Photonen benötigt. Außerdem ist monochromatisches Licht notwendig, um den Energieunterschied der Photonen ermitteln zu können. Infolgedessen wird für die Raman-Spektroskopie Laserlicht verwendet.<sup>[99]</sup>

Verschiedene Materialien besitzen zudem unterschiedliche Raman-Streuquerschnitte,<sup>[99]</sup> sodass je nach Raman-Streuquerschnitt die Laserleistung angepasst werden muss. Zur Untersuchung eines Materials mit einem niedrigen Raman-Streuquerschnitt muss dementsprechend eine höhere Laserleistung verwendet werden. Zu hohe Laserleistungen können jedoch das Material beschädigen<sup>[100]</sup> und somit die Messung selbst verfälschen. Weiterhin spielt die zur Anregung des Materials verwendete Laser-Wellenlänge eine wichtige Rolle. Wird eine Wellenlänge verwendet, die sich im Absorptionsbereich des Materials befindet, nimmt entweder infolgedessen die Raman-Streuung ab oder einzelne Signale werden aufgrund von Resonanz-Raman-Effekten verstärkt. Nimmt die Raman-Streuung aufgrund der Absorption ab, muss entweder die Messzeit oder die Laserleistung erhöht werden. Eine Erhöhung der Laserleistung kann jedoch wiederum Schäden am Material erzeugen.<sup>[101]</sup> Außerdem kann es auf Grund des Lasers zu einer unerwünschten Erwärmung des Materials an der Stelle des Laserspots kommen.<sup>[102, 103]</sup>

Eine Möglichkeit, die Erwärmung und Beschädigung des Materials zu verhindern, ist die Reduktion der Laserleistung. Dies hat jedoch zur Folge, dass die Messzeiten stark ansteigen und somit eine *in situ*-Messung erschweren oder unmöglich machen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Kontaktzeit des Laserspots mit dem Material zu verringern. Dies kann dadurch erreicht werden, indem entweder die Messzelle<sup>[104]</sup> oder der Laserspot<sup>[105]</sup> kontinuierlich bewegt werden. Andererseits kann jedoch auch die Probe selbst ständig durchmischt und somit eine Art Fluidized Bed (FB) geschaffen werden.<sup>[28, 106]</sup>

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Laserleistung auf die unbewegte Ceroxid-Probe untersucht. Anschließend wird die Funktionsweise des Fluidized Bed und der zugehörige Aufbau erläutert und dessen Vor- und Nachteile diskutiert.

---

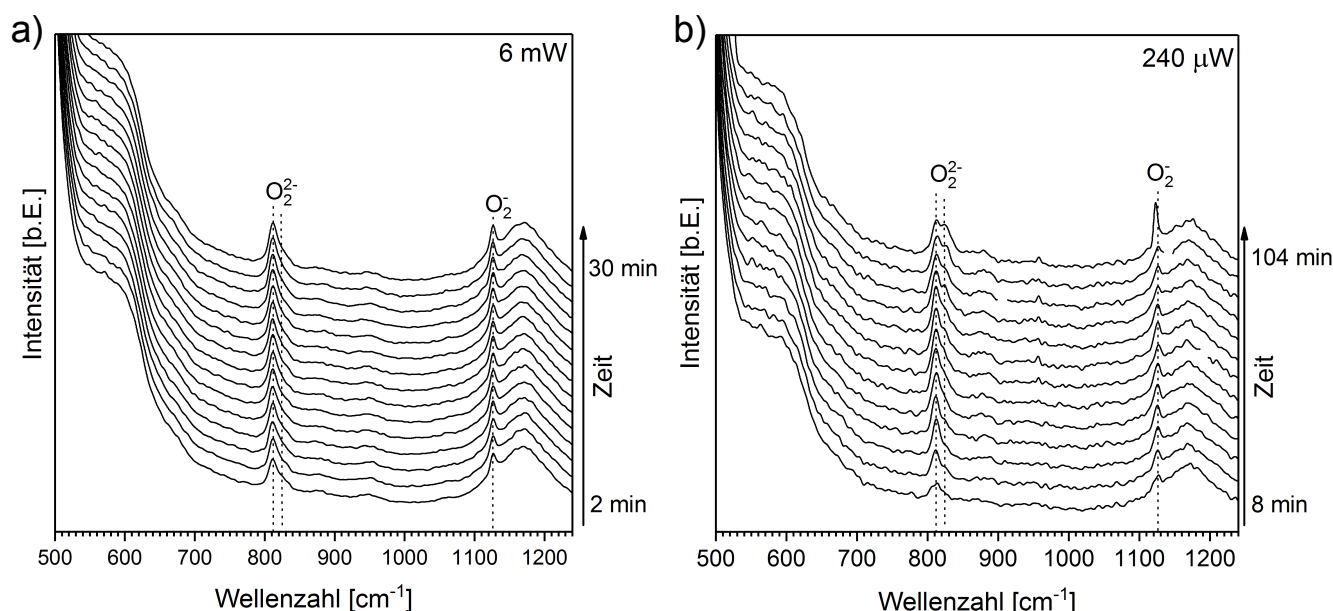
### 5.1 Einfluss der Laserleistung auf das Cerdioxid

---

Bei der Vermessung der Ramanspektren von Cerdioxid wird in der Literatur mit einer Laserleistung von nur etwa 1 mW, im Bereich von einigen mW oder sogar im Bereich von einigen 10 mW gearbeitet.<sup>[57, 100, 107–110]</sup> Wie viele Photonen (Leistung) pro Fläche auf die Probe treffen und somit wie hoch die Laserintensität ist, hängt davon ab, wie stark das Laserlicht auf diese Probe fokussiert wird. Eine zu hohe Laserintensität (Leistung pro Fläche) kann dabei zur Beschädigung der Probe führen. So konnten z. B. Daniel *et al.* zeigen, dass bei einer zu hohen Laserintensität Peroxide und somit Oberflächendefekte auf Cerdioxid gebildet werden.<sup>[100]</sup>

Um zu überprüfen, ob die Bildung von Oberflächendefekten ebenfalls für das verwendete System beobachtet werden kann, wurde die Probe AF600C zunächst mit einer Laserleistung von 6 mW über 30 Minuten bestrahlt. Während der 30 Minuten der Bestrahlung wurden kontinuierlich Ramanspektren aufgenommen. Dabei wurden in den Raman-Spektren lediglich Veränderungen in einem Bereich von  $500$ – $1240\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (siehe Abbildung 23a). Neben den Volumensignalen bei  $550\text{ cm}^{-1}$ ,  $595\text{ cm}^{-1}$  und  $1170\text{ cm}^{-1}$ , welche Volumendefekten ( $\text{Ce}^{4+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  und  $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) und der 2LO-Mode zugeordnet werden können, konnten Signale bei  $811\text{ cm}^{-1}$ ,  $821\text{ cm}^{-1}$  und  $1127\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die beiden Signale bei  $811\text{ cm}^{-1}$  und  $821\text{ cm}^{-1}$  resultieren aus der Adsorption von Sauerstoff an Zwei-Elektronen-Defekten, wobei beim Letzteren der Sauerstoff an agglomerierten Defekten adsorbiert ist. Auf Grund der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

ist das Peroxid-Signal an agglomerierten Defekten im Vergleich zu den isolierten Defekten blau-verschoben. Das Signal bei  $1127\text{ cm}^{-1}$  kann adsorbiertem Sauerstoff an Ein-Elektronen-Defekten und somit Superoxiden zugeordnet werden.<sup>[57]</sup> Anhand der Spektren in Abbildung 23a ist zu erkennen, dass innerhalb der ersten 2 Minuten bereits Peroxide an isolierten und agglomerierten Defekten, sowie Superoxide entstanden waren. Die Intensität dieser Signale nahm anschließend mit der Zeit zu, sodass mit zunehmender Bestrahlungszeit auch die Anzahl an Oberflächendefekten auf der Ceroxid-Probe zunahm. Auf Grund dessen wurde die Laserleistung auf  $240\text{ }\mu\text{W}$  reduziert und das Experiment nochmals an einer anderen Stelle der Ceroxid-Probe durchgeführt (siehe Abbildung 23b). Um ein akzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurde die Messzeit eines Spektrums auf 8 Minuten verlängert. Bereits beim Wechseln des Messfleckes fällt auf, dass die Intensität der Peroxide und Superoxide abgenommen hat. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass diese durch die Laserstrahlung erzeugt wurden und es sich nicht um eine Gleichgewichtseinstellung der Probe handelte. Weiterhin wurde abermals mit zunehmender Bestrahlungszeit eine Zunahme der Peroxid- und Superoxid-Intensitäten beobachtet. Demzufolge hatte die starke Reduktion der Laserleistung nicht dazu geführt, dass keine Oberflächendefekte mehr erzeugt wurden. Die Oberflächendefekte wurden lediglich langsamer gebildet. Eine weitere Reduktion der Laserleistung wurde als nicht sinnvoll erachtet, da die Messzeit weiter zunehmen würde und die Dynamik der Signale nicht mehr oder nur schlecht verfolgt werden könnte. Dementsprechend wurde nach einer Lösung gesucht, die Kontaktzeit des Laserspots mit der Probe zu verkürzen.



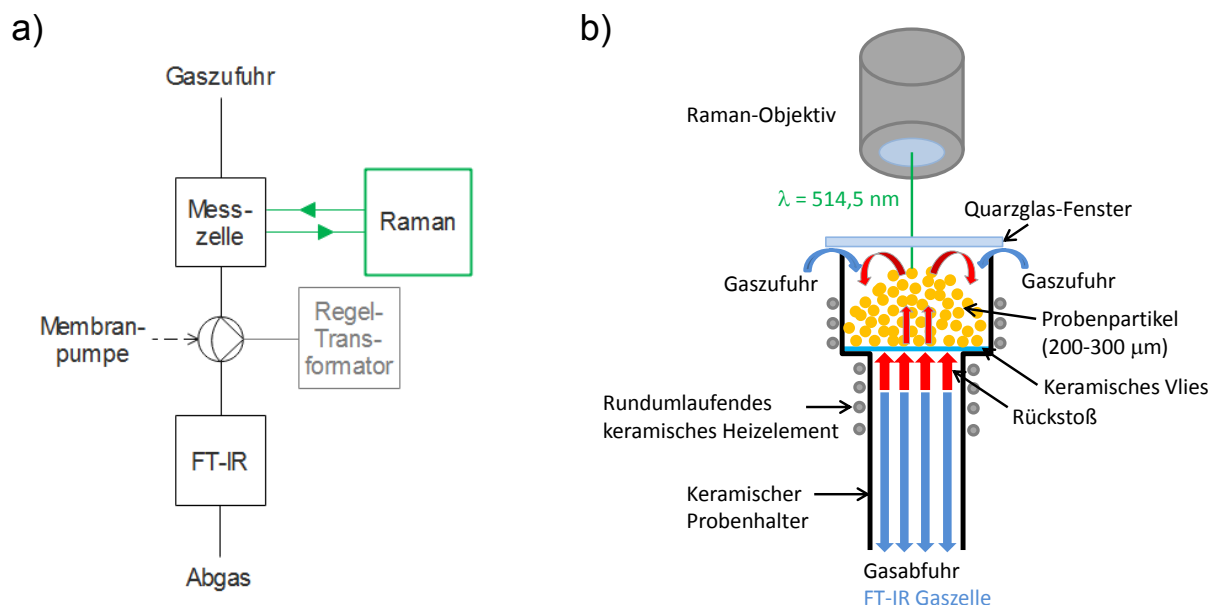
**Abbildung 23:** Raman-Spektren der mit dem Laser (514,5 nm) bestrahlten Ceroxid-Probe AF600C im Bereich von 500–1240  $\text{cm}^{-1}$ . (a) Die Probe wurde über 30 Minuten bei einer Laserleistung von 6 mW bestrahlt. Die Messzeit betrug  $60\text{ s} \times 2$  Akkumulationen, sodass alle 2 Minuten ein Spektrum erhalten wurde. (b) Die Probe wurde über 104 Minuten bei einer Laserleistung von  $0,24\text{ mW}$  bestrahlt. Die Messzeit betrug  $240\text{ s} \times 2$  Akkumulationen, sodass alle 8 Minuten ein Spektrum erhalten wurde.

## 5.2 Aufbau und Funktionsweise des Fluidized Bed

Beim Fluidized Bed (FB) ist die Probe stets in Bewegung, sodass die Kontaktzeit des Lasers mit der Probe an einer Stelle stark verkürzt wird.<sup>[28, 106]</sup> Das FB kann einerseits dadurch erzeugt werden, dass ein Gasstrom von unten nach oben durch die Probe geleitet wird. Ist der Gasstrom stark genug, werden immer wieder Partikel nach oben bewegt und es kommt zu einer Durchmischung der Probe.<sup>[106]</sup> Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass der Gasstrom stark genug gewählt werden muss, um eine Bewegung der Partikel zu verursachen. Dadurch wird die maximale Verweilzeit des Gases an der Probe mitbestimmt und ist nicht frei wählbar. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung eines FB ist, Oszillationen im Gasfluss zu verursachen und dadurch die Probe in Bewegung zu setzen. Ein solcher Aufbau wurde im Jahr

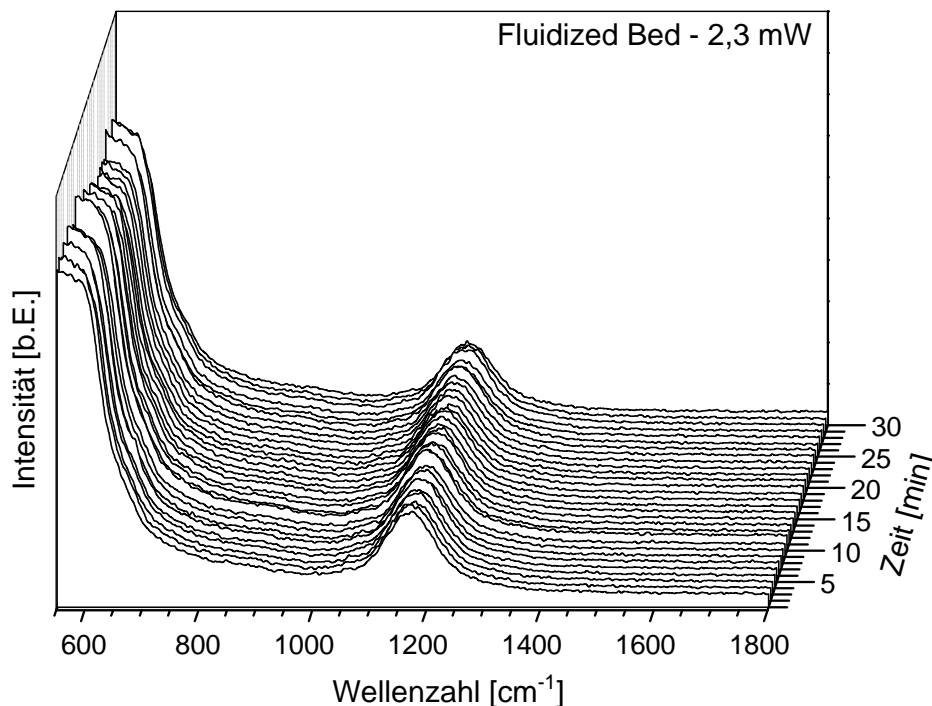


2013 von Beato *et al.* beschrieben.<sup>[28]</sup> Zur Erzeugung der Oszillationen wurde hinter die Katalysezelle CCR1000 eine Membranpumpe geschaltet. Die Rückstöße der Membranpumpe führten dabei zu Oszillationen im Gasfluss und somit zur Durchmischung der Probe.<sup>[28]</sup> In Abbildung 24 sind der Messaufbau der *in situ*-Experimente unter Verwendung des FB sowie die Funktionsweise des FB schematisch dargestellt.



**Abbildung 24:** a) Schematischer Messaufbau für die *in situ*-Experimente während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung unter Verwendung des Fluidized Bed. b) Funktionsweise des Fluidized Bed: Schematische Darstellung des Probenhalters der Katalysezelle CCR1000 sowie des Gasflusses durch die Probe.

Für die *in situ*-Experimente während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung wurde die Membranpumpe zwischen die Katalysezelle CCR1000 und das FT-IR-Spektrometer geschaltet. Die Pumprichtung wurde so eingestellt, dass das Gas von der Messzelle zum FT-IR-Spektrometer floss. Das Gas in der Katalysezelle floss von oben nach unten durch die Probe. Die Membranpumpe wurde so modifiziert, dass die Rückstöße der Pumpe den Gasfluss in kurzen Pulsen umkehrten. Diese Umkehr des Gasflusses führte schließlich zu einem Aufwirbeln und infolgedessen einem Durchmischen der Probe. Um einen möglichst homogenen Fluss der Probe zu erhalten, wurde die Partikelgröße der Probe auf 200–300  $\mu\text{m}$  eingestellt. Durch die lediglich kurze Pulsdauer der Rückstöße war die Flussrichtung des Gases in der Katalysezelle weiterhin insgesamt von oben nach unten durch die Probe. Die Pumpleistung und somit auch die Stärke des Rückstoßes wurden über einen Regel-Transformator (0–230 V) eingestellt. Durch die Regulation des Rückstoßes konnte die Fließgeschwindigkeit des Pulvers und somit die Kontaktzeit zwischen Laserspot und Probe variiert werden. Der Laser selbst wurde durch ein Quarzglas-Fenster von oben auf die Probe fokussiert. Die Laserleistung wurde so angepasst, dass die Messzeit der Raman-Spektren möglichst kurz war und keine Bildung von Oberflächendefekten beobachtet wurde. In Abbildung 25 sind die Raman-Spektren der Probe AF600C im Fluidized Bed-Betrieb (230 V) und unter Verwendung einer Laserleistung von 2,3 mW dargestellt. Die Probe wurde dabei eine halbe Stunde lang mit dem Laser bestrahlt und es wurde jede Minute ein Raman-Spektrum erhalten. In den Raman-Spektren waren lediglich die Volumensignale bei  $550 \text{ cm}^{-1}$ ,  $595 \text{ cm}^{-1}$  und  $1170 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die Volumendefekten ( $\text{Ce}^{4+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^\bullet$  und  $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^\bullet$ ) und der 2LO-Mode zugeordnet werden können. Eine Bildung von Oberflächendefekten wurde in den 30 Minuten nicht beobachtet. Jedoch wiesen die Raman-Spektren leichte Schwankungen in den Intensitäten auf. Diese Schwankungen können auf die Durchmischung der Probe zurückgeführt werden. Das Fluidized Bed ermöglicht somit die Erhöhung der Laserleistung zur Messung der Raman-Spektren, ohne dass es zur Bildung von Oberflächendefekten kommt. Mit einer höheren Laserleistung kann schließlich die Messdauer verkürzt und die Dynamiken von Signalen leichter verfolgt werden.



**Abbildung 25:** Raman-Spektren der Probe AF600C im Fluidized Bed-Betrieb und unter Verwendung einer Laserleistung von 2,3 mW. Die Messzeit betrug 30 s x 2 Akkumulationen.

### 5.3 Diskussion der Vor- und Nachteile des Fluidized Bed

Die Verwendung des Fluidized Bed bringt sowohl Vorteile als auch Nachteile für die Messung der Raman-Spektren mit sich. Diese werden im Folgenden näher betrachtet und diskutiert.

#### Nachteile des Fluidized Bed

Die Verwendung des Fluidized Bed führt zu einigen Nachteilen bzw. Herausforderungen, die für die Messung von Raman-Spektren berücksichtigt werden müssen. Bei einer unbewegten Probe kann der Laser leichter auf die Probe fokussiert werden als bei einer bewegten Probe. So durchlaufen bei der bewegten Probe die Partikel immer wieder den Fokuspunkt und es kommt zu Intensitätsschwankungen. Infolgedessen muss ein Fokuspunkt gesucht werden, bei dem im Durchschnitt die höchste Raman-Intensität erhalten wird. Wie stark die Intensitätsschwankungen in den Raman-Spektren sind, hängt dabei von der Fließgeschwindigkeit der Probe ab. Fließen die Partikel nur langsam, so bewegen sich diese auch nur langsam in den Fokuspunkt und aus diesem wieder heraus, sodass die Intensitätsschwankungen groß werden. Diese Intensitätsschwankungen können durch eine schnelle Fließgeschwindigkeit minimiert werden. Die Stärke des Rückstoßes beeinflusst zu dem, wie stark die Partikel aufgewirbelt werden und wo sich demzufolge der beste Fokuspunkt des Lasers befindet.

Die Fließgeschwindigkeit der Partikel ist zudem nicht nur vom Rückstoß abhängig, sondern wird von mehreren Faktoren beeinflusst. So beeinflusst die Partikelgröße und -dichte die Wirkung des Rückstoßes. Je größer die Dichte der Probe ist, umso stärker muss der Rückstoß der Pumpe sein. Verändert sich nun während eines Experimentes die Dichte der Probe, so wird ebenfalls die Fließgeschwindigkeit der Partikel verändert und infolgedessen auch der optimale Fokuspunkt des Lasers. Weiterhin wird die Fließgeschwindigkeit der Probe vom Gesamtfluss des Gases beeinflusst, gegen den der Rückstoß arbeiten muss. Je höher der Gasfluss von oben durch die Probe ist, umso stärker muss auch der Rückstoß sein, um die Partikel aufzuwirbeln. Außerdem wird der Rückstoß der Membranpumpe durch das Keramik-Vlies gedämpft, auf dem sich die Probe befindet. Auf Grund dessen sollte eine möglichst dünne Probenaufgabe verwendet werden, durch die



---

die Proben-Partikel nicht durchfallen können. Wird der Rückstoß der Membranpumpe zu stark eingestellt, werden die Partikel aus dem Probenhalter geschleudert. Weiterhin führen Temperaturveränderungen zu Veränderungen der Probe und somit auch zu Veränderungen der Fließgeschwindigkeit der Partikel.

Um den Einfluss der Veränderungen der Fließgeschwindigkeit auf Grund von Temperatur- oder Dichteveränderungen der Probe auf die Raman-Spektroskopie zu minimieren, wurde die Fließgeschwindigkeit der Partikel möglichst hoch gehalten. Dabei wurde gleichzeitig darauf geachtet, dass keine Partikel auf Grund des starken Rückstoßes aus dem Probenhalter geschleudert wurden. Eine hohe Fließgeschwindigkeit führte bei Veränderungen der Probendichte lediglich zu vernachlässigbaren Veränderungen des Fokuspunktes, sodass die Probe während der gesamten Zeit der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung nicht aus dem Fokuspunkt des Lasers herausgewandert war. Dies wiederum führte zu einer Minimierung der Schwankungen in der Raman-Intensität. Weiterhin waren die Veränderungen der Fließgeschwindigkeit bei Veränderungen der Probendichte so gering, dass die Kontaktzeit zwischen Laserspot und Probe kurz genug gehalten wurde und es nicht zur Bildung von Oberflächendefekten kam.

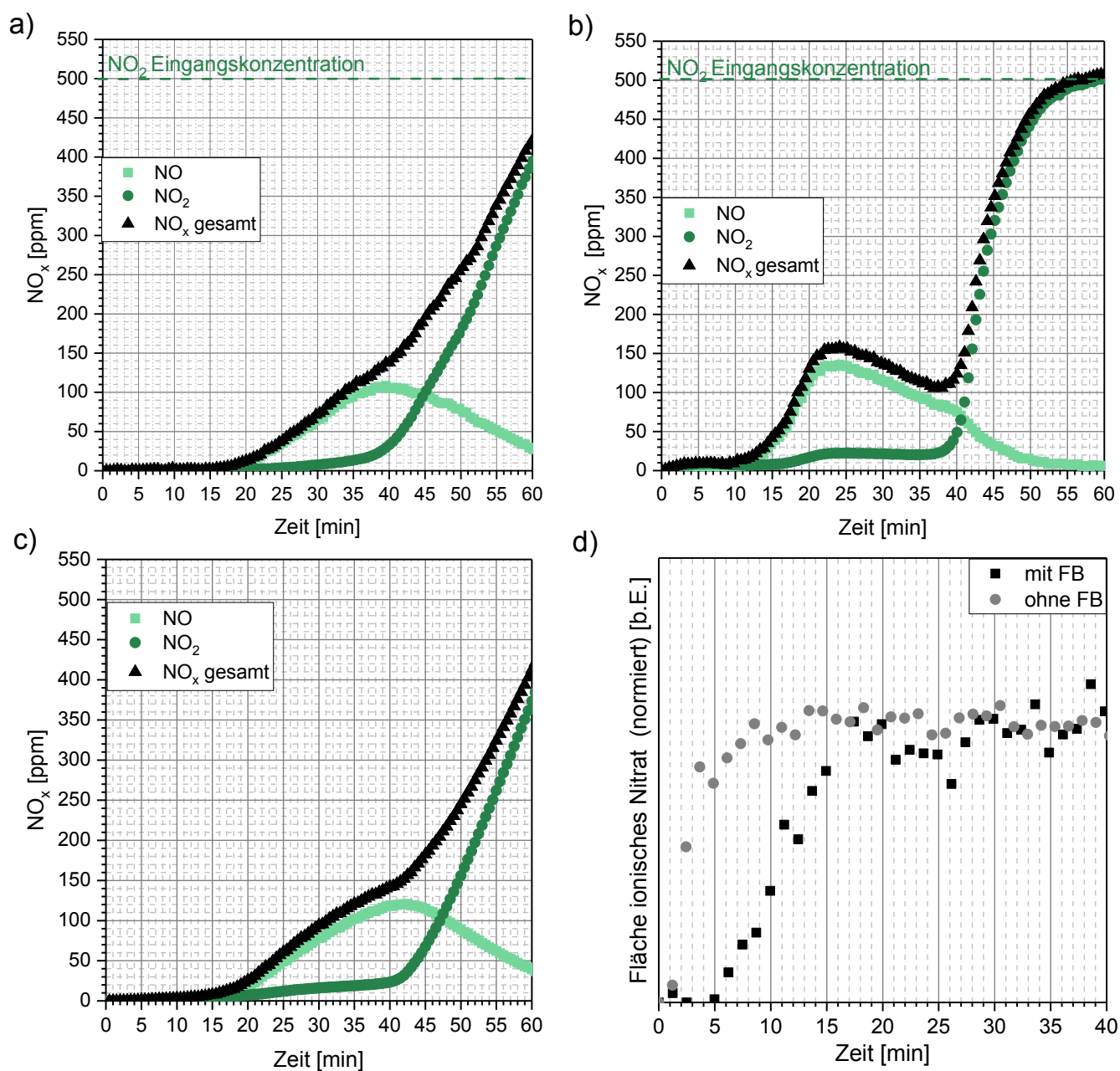
---

#### Vorteile des Fluidized Bed

---

Wie bereits oben erwähnt, verringert die kontinuierliche Bewegung der Probe die Kontaktzeit des Laserspots mit der Probe und verhindert infolgedessen die Bildung von Oberflächendefekten. Auf Grund dessen können die Raman-Spektren mit einer höheren Laserleistung gemessen und somit die Messzeiten stark verkürzt werden. Kürzere Messzeiten führen wiederum dazu, dass die Dynamiken von Signalen genauer verfolgt werden können. Außerdem folgt aus dem kontinuierlichen Durchmischen der Probe, dass die Raman-Spektren eine Mittelung über die gesamte Probe darstellen. Infolgedessen ermöglicht das FB die Korrelation von Dynamiken in den Raman-Spektren und Dynamiken in der Gasphase, da bei der Gasphasenanalyse stets die gesamte Probe erfasst wird. Als Folge des Durchmischens der Probe adsorbiert zudem die gesamte Probe gleichmäßig  $\text{NO}_x$  und wird nicht mit der Zeit graduell mit  $\text{NO}_x$  gesättigt.

Um den Einfluss des FB zu untersuchen, wurden mit Hilfe des FT-IR-Spektrometers die  $\text{NO}_x$ -Durchbruchkurven während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung in die Probe AF600C ohne und mit FB aufgezeichnet (siehe Abbildungen 26a und 26b). Beim Vergleich dieser  $\text{NO}_x$ -Durchbruchkurven ist zu erkennen, dass sich die zeitlichen Verläufe der  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen unterscheiden. Unter Verwendung des FB wird in den ersten 10 Minuten nahezu das gesamte  $\text{NO}_x$  eingespeichert. Anschließend ist ein Anstieg der NO-Konzentration auf etwa 135 ppm zu beobachten. Währenddessen sind lediglich geringe Konzentrationen an  $\text{NO}_2$  vorhanden. Nachdem die NO-Konzentration ihr Maximum von etwa 135 ppm erreicht hat, fällt diese zunächst linear ab und die  $\text{NO}_2$ -Konzentration verbleibt bei etwa 25 ppm. Nach etwa 40 Minuten ist schließlich ein schnellerer Abfall der NO-Konzentration zu beobachten. Ab diesem Zeitpunkt steigt die  $\text{NO}_2$ -Konzentration stark an und erreicht dann innerhalb von 15 Minuten die  $\text{NO}_2$ -Eingangskonzentration von 500 ppm. Demzufolge können unter Verwendung des FB drei Phasen beobachtet werden. In der ersten Phase wird das gesamte  $\text{NO}_x$  eingespeichert. Anschließend ist in der zweiten Phase ein Durchbruch von NO zu beobachten, während weiterhin nahezu das gesamte, nicht umgewandelte  $\text{NO}_2$  in die Probe eingespeichert wird. In der dritten Phase ist die Probe annähernd mit  $\text{NO}_x$  gesättigt. Infolgedessen nimmt die NO-Bildung deutlich ab und es kommt zu einem starken Anstieg der  $\text{NO}_2$ -Konzentration. Diese drei Phasen können bei der unbewegten Probe nicht so deutlich wie bei der bewegten Probe separiert werden. Wird nun angenommen, dass die unbewegte Probe schichtweise mit  $\text{NO}_x$  gesättigt wird, sollte die  $\text{NO}_x$ -Durchbruchkurve der unbewegten Probe durch mehrere zeitlich versetzte  $\text{NO}_x$ -Durchbruchkurven der bewegten Probe dargestellt werden können. Eine solche Simulation der  $\text{NO}_x$ -Durchbruchkurve der unbewegten Probe durch einen zeitlichen Versatz mehrerer  $\text{NO}_x$ -Durchbruchkurven der bewegten Probe ist in Abbildung 26c dargestellt. Wird diese simulierte  $\text{NO}_x$ -Durchbruchkurve mit der tatsächlichen  $\text{NO}_x$ -Durchbruchkurve der unbewegten Probe verglichen (siehe Abbildung 26a und 26c), ist zu erkennen, dass sich die Verläufe der  $\text{NO}_x$ -Durchbruchkurven stark ähneln. Demzufolge kann bei einer unbewegten Probe näherungsweise von einer schichtweisen Sättigung der Probe ausgegangen werden. Da sich bei der unbewegten Probe



**Abbildung 26:** NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in etwa 75 mg der Probe AF600C. Die NO<sub>x</sub>-Durchbruchkurven wurden mittels FT-IR-Spektrometer hinter der Katalysezelle CCR1000 erhalten. a) NO<sub>x</sub>-Durchbruchkurve der unbewegten Probe. Die gestrichelte Linie stellt die Eingangskonzentration an NO<sub>2</sub> dar. b) NO<sub>x</sub>-Durchbruchkurve unter Verwendung des Fluidized Bed. Die gestrichelte Linie stellt die Eingangskonzentration an NO<sub>2</sub> dar. c) Simulierte NO<sub>x</sub>-Durchbruchkurve der unbewegten Probe. Dazu wurden mehrere NO<sub>x</sub>-Durchbruchkurven der bewegten Probe (Verwendung des FB) zeitlich versetzt, um eine schichtweise Sättigung der Probe darzustellen. Da die späteren Schichten geringeren Konzentrationen an NO<sub>x</sub> ausgesetzt waren, wurden die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen der Durchbruchkurven dieser Schichten herabgesetzt. d) Zeitlicher Verlauf der Fläche des ionischen Nitrat-Signals aus den Raman-Spektren ohne und mit FB.

die Durchbruchkurven von mehreren Schichten überlagern, ist die Beobachtung von Korrelationen zwischen der Raman-Spektroskopie und den Gasphasenanalysen mittels FT-IR-Spektrometer erschwert. Dementsprechend wird erst durch das Durchmischen der Probe eine zeitabhängige Korrelation zwischen der Raman-Spektroskopie und der Gasphasenanalyse ermöglicht.

Das Durchmischen der Probe hat außerdem zur Folge, dass die Intensitätsänderungen der Raman-Signale bei der gleichmäßigen  $\text{NO}_x$ -Adsorption über die Probe langsamer als bei der schichtweisen Sättigung der Probe erfolgen. In Abbildung 26d sind die Flächen des ionischen Nitrat-Signals ( $1037\text{ cm}^{-1}$ ) aus der Raman-Spektroskopie während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung mit und ohne FB dargestellt. Das ionische Nitrat ist eine der Spezies, das durch die Adsorption von  $\text{NO}_2$  auf Cerdioxid entsteht.<sup>[26]</sup> Es ist deutlich zu erkennen, dass unter FB-Verwendung das Signal des ionischen Nitrats langsamer als bei der unbewegten Probe ein Plateau erreicht. Ein zeitlich langsamerer Verlauf der Raman-Intensitäten kann wiederum das Erfassen von Zwischenprodukten, Reaktionsabfolgen und Signal-Dynamiken allgemein erleichtern.

Da die oberste Probenschicht mittels Raman- und UV-Vis-Spektroskopie vermessen wird, wurde die Temperatur in der Mitte dieser obersten Probenschicht mit und ohne FB-Verwendung mit Hilfe eines Thermoelements gemessen (siehe Tabelle 6), um schließlich den Einfluss des FB auf die Probentemperatur zu untersuchen. Das Ceroxid ist ein schlechter Wärmeleiter, weshalb bei der statischen Probe ein Temperaturgradient von der Wand des Probentiegels bis zur Mitte der Probe entsteht. Dies hat zur Folge, dass bei einer eingestellten Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  die Temperatur in der Mitte der obersten Probenschicht lediglich  $401^\circ\text{C}$  beträgt. Wird die Probe hingegen mittels FB kontinuierlich durchmischt, kommt die gesamte Probe in Kontakt mit der Wand des Probentiegels. Dies führt wiederum dazu, dass die gesamte Probe eine einheitliche Temperatur besitzt und die Abweichung der Ist-Temperatur zur Soll-Temperatur geringer ausfällt.

**Tabelle 6:** Übersicht über die Probentemperatur in der Mitte der obersten Schicht ohne und mit FB.

Soll-Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	Ist-Temperatur mit FB [ $^\circ\text{C}$ ]	Ist-Temperatur ohne FB [ $^\circ\text{C}$ ]
100	95	78
200	195	166
300	285	256
400	380	324
500	470	401

## 5.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Raman-Spektren der Ceroxid-Probe wurden mit Hilfe der Strahlung eines Argon-Ionen-Lasers bei  $514,5\text{ nm}$  vermessen. Das Laserlicht führte bei einer unbewegten Ceroxid-Probe zur Bildung von Oberflächendefekten. Die Bildung der Oberflächendefekte konnte auch nicht durch eine starke Reduktion der Laserleistung verhindert werden. Auf Grund dessen wurde das Fluidized Bed-Prinzip zur Messung der Raman-Spektren eingeführt. Durch die kontinuierliche Bewegung der Probenpartikel wurde die Kontaktzeit zwischen Laserspot und Probe verringert, sodass keine Defekte mehr auf der Oberfläche des Ceroxids gebildet wurden. Infolgedessen konnte die Laserleistung wieder erhöht und die Messzeit der Raman-Spektren verkürzt werden. Ein Problem bei der Verwendung des Fluidized Bed war, dass die Fließgeschwindigkeit der Partikel und somit auch der optimale Fokuspunkt des Lasers von vielen Faktoren abhängig war. Auf Grund dieser Faktoren wurde die Membranpumpe mit einer möglichst hohen Spannung betrieben, sodass sich eine möglichst hohe Fließgeschwindigkeit der Partikel ergab, ohne dass die Partikel aus dem Probenhalter geschleudert wurden. Bei einer hohen Fließgeschwindigkeit verursachte eine Veränderung der Probendichte nur eine schwache bis vernachlässigbare Veränderung der Fließgeschwindigkeit, sodass einerseits die Schwankungen der Raman-Intensitäten minimiert wurden und andererseits die Kontaktzeit des Laserspots mit der Probe kurz genug gehalten wurde, um keine Oberflächendefekte zu erzeugen. Weiterhin führte das Fluidized Bed zu einem besseren Wärmeaustausch zwischen Probe und Tiegelwand, sodass die Abweichung der Probentemperatur zur eingestellten Soll-Temperatur minimiert wurde. Durch

---

das kontinuierliche Durchmischen der Probe wurde ebenfalls eine einheitliche Proben­temperatur erreicht. Das Fluidized Bed führte zudem zu langsameren Dynamiken der Signale in der Raman-Spektroskopie, sodass das Verfolgen dieser erleichtert wurde. Zusätzlich entsprachen die Raman-Spektren, die durch Verwendung des FB aufgenommen wurden, einer Mittelung über die gesamte Probe. Infolgedessen wurde eine aussagekräftige Korrelation der strukturellen Änderungen (Raman-Spektroskopie) mit der Gasphasenanalyse (FT-IR-Spektrometer) ermöglicht.

---

## 6 Einfluss von Absorptionseffekten auf die Raman-Spektren und mögliche Korrekturmethode

---

Die Raman-Spektroskopie liefert Informationen über die Vibrationszustände des Volumens und der Oberfläche eines Materials. Auf Grund dessen wird diese häufig für die strukturelle Charakterisierung von Pulver-Materialien, wie z. B. Katalysatoren, verwendet. Weiterhin wird die Raman-Spektroskopie für *ex situ*- und *in situ*-Untersuchungen genutzt, um Oberflächen- und Volumenreaktionen zu verfolgen. Die bekanntesten Methoden zur Messung von Raman-Spektren sind die Raman-Spektroskopie und die Resonanz-Raman-Spektroskopie. In der Raman-Spektroskopie wird die Anregungswellenlänge nicht oder nur schwach durch die Probe absorbiert, während in der Resonanz-Raman-Spektroskopie die Anregungswellenlänge in der Nähe eines elektronischen Übergangs und infolgedessen im starken Absorptionsbereich der Probe liegt.<sup>[99]</sup> In der Literatur ist bereits bekannt, dass Resonanz-Raman-Spektren in Bezug auf Absorptionseffekte korrigiert werden müssen, da Absorptionen zu einer Abnahme des gestreuten Lichts führen können.<sup>[111–114]</sup> Im Rahmen der Raman-Spektroskopie werden Raman-Spektren für gewöhnlich entweder nicht absorptionskorrigiert oder es wird mit Hilfe eines internen Standards auf eine Phononen-Mode des Materials normiert,<sup>[88, 100, 109, 115–119]</sup> ohne jedoch zu wissen, ob eine solche Normierung auf eine Phononen-Mode gerechtfertigt ist. Diese Normierung auf eine Phononen-Mode muss hinterfragt und mit Vorsicht behandelt werden, da Materialien, wie z. B. reduzierbare Oxide, ihre Absorptionseigenschaften verändern können. So kann z. B. die Bildung von Defekten zu neuen Absorptionsbanden im UV-Vis-Bereich führen. Solche aus Defekten resultierenden Absorptionsbanden sind bereits für verschiedene Oxide bekannt, wie z. B. für Titandioxid<sup>[120, 121]</sup>, Cerdioxid<sup>[56, 68]</sup>, Molybdän(VI)-oxid<sup>[119]</sup> und Zinn(IV)-oxid<sup>[122, 123]</sup>. Infolgedessen stellt sich die Frage, wie diese Absorptionseffekte in der Raman-Spektroskopie systematisch berücksichtigt werden können, da sie eine große Bedeutung bei der Interpretation von Raman-Spektren haben können.

Kubelka und Munk stellten eine Theorie auf, um die Transmission und diffuse Reflexion von Pulvern zu beschreiben.<sup>[124]</sup> Diese Kubelka-Munk-Theorie wurde dann von Schrader und Bergmann erweitert. Dabei stellten Schrader und Bergmann Formeln für die Raman-Intensität des zurückgestreuten oder transmittierten Lichtes einer Pulverprobe mit endlicher Dicke auf.<sup>[113]</sup> Basierend auf der Kubelka-Munk-Theorie und den Überlegungen von Schrader und Bergmann leitete dann Waters Ausdrücke für die Raman-Intensität von zurückgestreutem Licht für unendlich dicke Pulverproben her.<sup>[112]</sup> Die Arbeit von Waters unterscheidet zwei Fälle: (i) Die Probe besitzt einen konstanten Wert für den Streukoeffizienten, jedoch variiert der Absorptionskoeffizient. (ii) Die Probe besitzt einen konstanten Wert für den Absorptionskoeffizienten und der Streukoeffizient variiert. So lange sich Partikel-Größen in der Probe nicht verändern, trifft auf die meisten Proben der erste Fall zu. In diesem Fall ist die beobachtete Raman-Intensität  $\Psi_\infty$  durch Gleichung 12 gegeben, in der  $I_0$  die anregende Raman-Laserintensität beschreibt und  $\rho$  der Streuquerschnitt,  $S$  der Streukoeffizient und  $R_\infty$  die diffuse Reflexion einer unendlich dicken Pulverprobe ist.<sup>[112]</sup> Demzufolge muss die beobachtete Raman-Intensität ( $\Psi_\infty$ ) durch eine Funktion  $G(R_\infty)$  (siehe Gleichung 13) korrigiert werden, um absorptionskorrigierte Raman-Spektren zu erhalten.<sup>[111, 112]</sup>

$$\Psi_\infty = \frac{\rho I_0}{S} \cdot G(R_\infty) \quad (12)$$

$$G(R_\infty) = \frac{R_\infty(1+R_\infty)}{(1-R_\infty)} \quad (13)$$

Die Funktion  $G(R_\infty)$  kann mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie durch die Messung der diffusen Reflexion ( $R_\infty$ ) der Probe bestimmt werden. Demnach müssen für die Korrektur der Raman-Spektren ebenfalls UV-Vis-Spektren gemessen werden. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Korrektur durch die Funktion  $G(R_\infty)$  für diffuse Reflexionen größer als 0,9 ungenau wird. Somit muss für Oxid-Materialien mit einer hohen diffusen Reflexion bzw. geringen Absorption bei der verwendeten Anregungswellenlänge eine neue Absorptionskorrektur entwickelt werden.

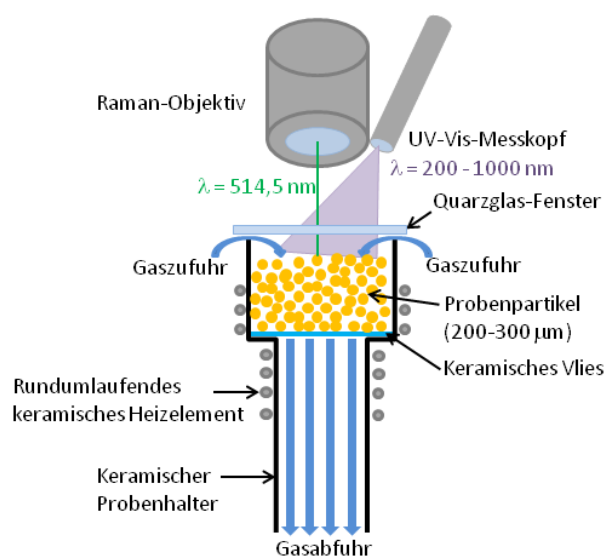
Wenn sich durch eine Reaktion neue Absorptionsbanden im UV-Vis-Bereich entwickeln, können grundsätzlich zwei Sze-

narien unterschieden werden: (i) Die Raman- und die UV-Vis-Bande stammen von verschiedenen Spezies ab. Dies führt folglich bei der Verwendung einer Anregungswellenlänge in der Nähe der UV-Vis-Absorption, zu einer Abschwächung der Raman-Bande. (ii) Die Raman-Bande und die UV-Vis-Bande stammen von der gleichen Spezies ab, was schließlich zu einer Resonanz-Verstärkung der Raman-Bande führt.

Ceroxid wird auf Grund der leichten Freisetzung von Sauerstoff aus dem Gitter in Katalyse-Anwendungen und in Brennstoffzellen angewendet.<sup>[26, 40, 41, 44, 45, 70]</sup> Die Sauerstoff-Freisetzung geht mit einer Bildung von Defekten einher, welche von einer Änderung des Oxidationszustandes des Cers begleitet wird. Die Änderung des Oxidationszustandes kann wiederum zu Veränderungen in den UV-Vis-Absorptionseigenschaften führen. In diesem Kapitel wurde anhand der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in Ceroxid der Einfluss von Absorptionseffekten auf die Raman-Spektren untersucht. Zur Untersuchung der Absorptionseffekte und um das zeitabhängige Reaktionsverhalten herauszuarbeiten, wurden während der NO<sub>2</sub>-Exposition des Ceroxids abwechselnd Raman- und UV-Vis-Spektren aufgenommen. Aus den Raman-Spektren wurde dann der zeitliche Verlauf der eingespeicherten Nitrat-Spezies sowohl für die Rohdaten als auch für die absorptionskorrigierten Raman-Spektren bestimmt. Dabei wurden verschiedene Absorptionskorrekturen, inklusive der Normierung auf eine Phononen-Mode, analysiert und kritisch diskutiert. Weiterhin wurde ebenfalls das Absorptionsverhalten der Proben Pd/CeO<sub>2</sub> und Pt/CeO<sub>2</sub> während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung untersucht.

Die Ergebnisse aus der Veröffentlichung „A. Filtschew, C. Hess. Interpretation of Raman Spectra of Oxide Materials: The Relevance of Absorption Effects. J. Phys. Chem. C., 121(35), 2017“ wurden in diesem Kapitel mit Erlaubnis des Journal of Physical Chemistry C, Copyright 2017 American Chemical Society wiederverwendet.<sup>[125]</sup>

## 6.1 Experimenteller Aufbau



**Abbildung 27:** Schematische Darstellung des Messaufbaus.

Die Untersuchungen wurden mit der Katalysezelle CCR1000 durchgeführt. Die Raman- und UV-Vis-Spektren wurden über das Quarzglas-Fenster in Rückstreu-Geometrie aufgenommen. Dabei war der UV-Vis-Messkopf um 30° gegenüber dem Raman-Objektiv gekippt (siehe Abbildung 27). Da sich beide Spektroskopie-Methoden gegenseitig beeinträchtigen, wurden die Raman- und UV-Vis-Spektren abwechselnd aufgenommen. Die Messzeit eines UV-Vis-Spektrums betrug 200 ms und es wurde über 10 Spektren gemittelt. Bei den Raman-Spektren betrug die Messzeit für CeO<sub>2</sub> 30 s x 2 Akkumulationen und für Pd/CeO<sub>2</sub> und Pt/CeO<sub>2</sub> 60 s x 1 Akkumulation. Das Gas floss in der Katalysezelle von oben nach unten durch die Probe AF600C. Die Raman-Spektren wurden über eine Minute gemessen und stellten folglich eine Mitte-

lung der Signaländerungen über diese Minute dar. Auf Grund dessen wurden die beiden UV-Vis-Spektren, deren Messzeit lediglich 2 Sekunden betrug, vor und nach dem jeweiligen gemessenen Raman-Spektrum gemittelt. Durch die Mittelung wurde ein neues UV-Vis-Spektrum erhalten, welches schließlich ebenfalls eine Mittelung der Signaländerungen über etwa eine Minute darstellte. Somit war ein Vergleich des erhaltenen UV-Vis-Spektrums mit dem jeweiligen Raman-Spektrum möglich. Während der Messungen wurde kein FB verwendet, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die Messzeiten möglichst gering zu halten. Bevor die jeweiligen Proben NO<sub>2</sub>-Gas ausgesetzt wurden, wurden diese zunächst oxidativ oder reduktiv vorbehandelt.

---

## 6.2 Absorptionseffekte des Ceroxids

---

Da die Raman- und UV-Vis-Spektren des Ceroxids innerhalb einer Minute bei gleichzeitig gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgenommen werden konnten, wurden anhand dessen die unterschiedlichen Absorptionskorrekturen untersucht und diskutiert. Die Laserleistung zur Vermessung der Raman-Spektren betrug 2,3 mW.

---

### 6.2.1 Absorptionsänderungen während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung

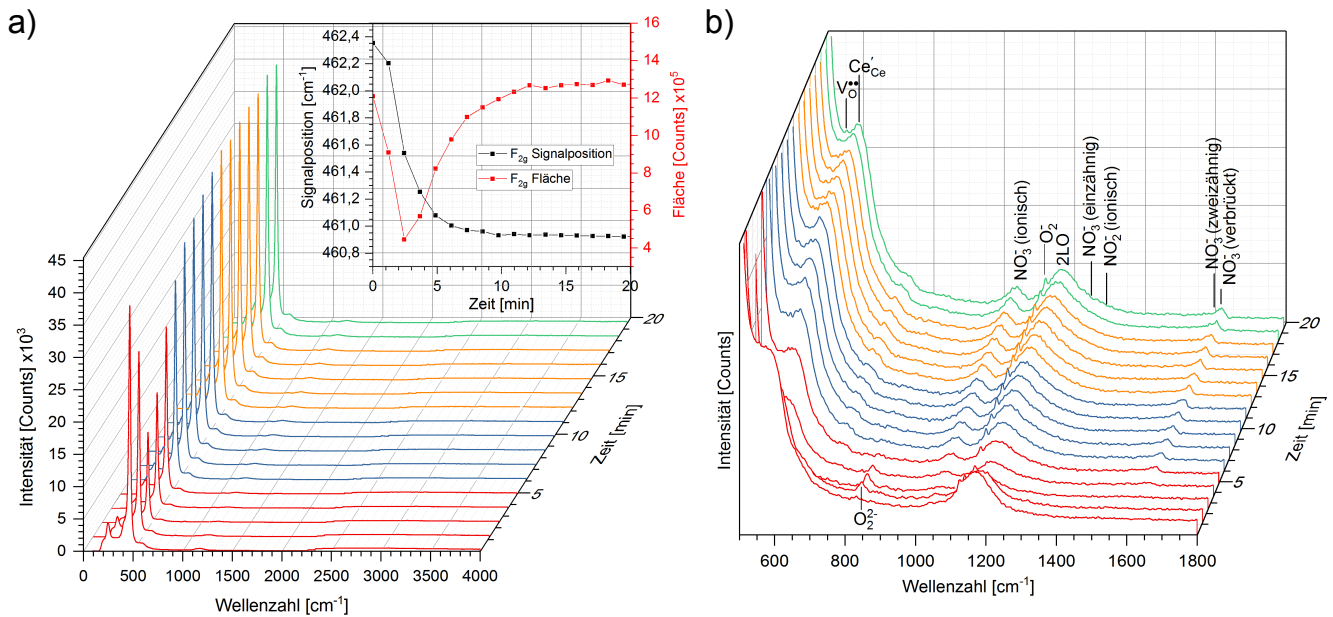
---

In Abbildung 28 sind die gemessenen Raman-Spektren der Probe dargestellt, die während der Behandlung mit 500 ppm NO<sub>2</sub> in 20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C aufgenommen wurden. Abbildung 28b zeigt eine vergrößerte Ansicht des Bereichs 500–1800 cm<sup>-1</sup> aus Abbildung 28a.

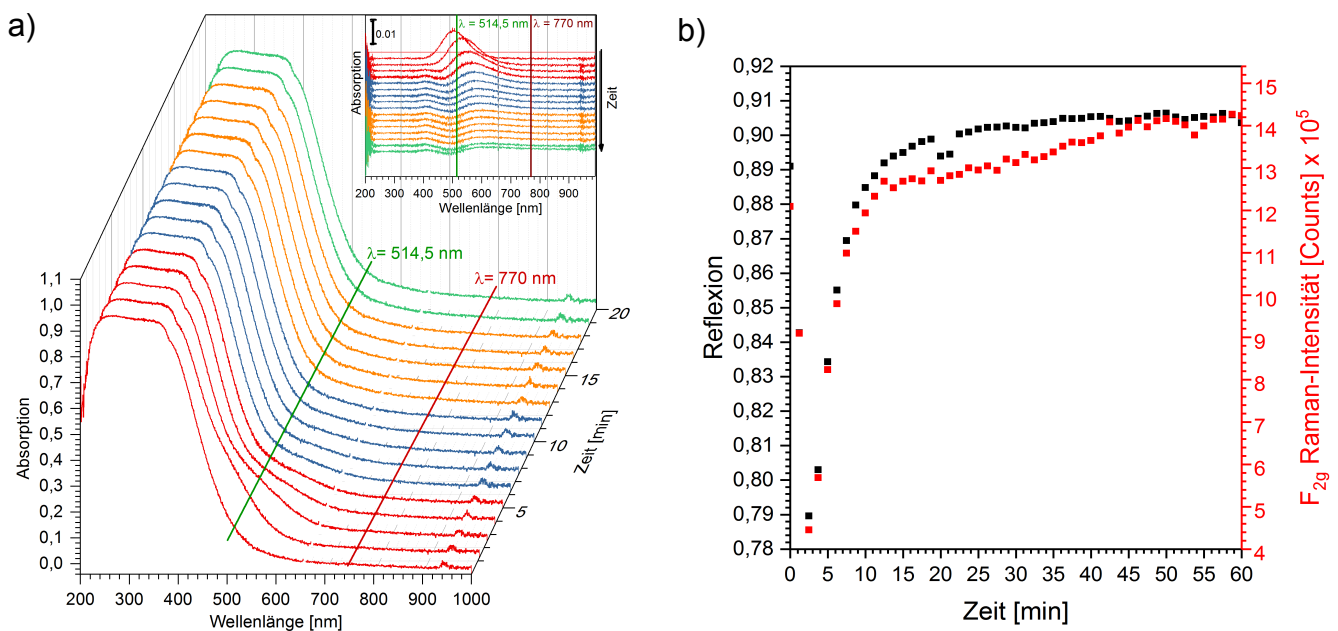
Die Raman-Spektren wurden von der F<sub>2g</sub>-Mode bei 465 cm<sup>-1</sup> dominiert.<sup>[53, 69]</sup> Weitere charakteristische Ceroxid-Signale wurden bei 250 cm<sup>-1</sup>, 550 cm<sup>-1</sup>, 595 cm<sup>-1</sup>, 833 cm<sup>-1</sup>, 1129 cm<sup>-1</sup> und 1170 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Das Signal bei 250 cm<sup>-1</sup> resultierte aus einer Schwingung von Ce-O an der Oberfläche.<sup>[68, 71]</sup> Die Signale bei etwa 550 cm<sup>-1</sup> und 595 cm<sup>-1</sup> wurden Ce<sup>4+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>- und Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>-Einheiten im Volumen des Ceroxids zugeordnet,<sup>[52–54, 71]</sup> wohingegen die beiden Signale bei 833 cm<sup>-1</sup> und 1129 cm<sup>-1</sup> Peroxiden und Superoxiden auf Oberflächendefekten des Ceroxids zugeordnet wurden.<sup>[57, 58, 74]</sup> Das Signal bei etwa 1170 cm<sup>-1</sup> geht aus einer Raman-Mode zweiter Ordnung (2LO) hervor.<sup>[69]</sup> Weitere Signale in den Raman-Spektren resultierten aus der Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in Ceroxid (siehe Abbildung 28b). Die Signale bei 730 cm<sup>-1</sup> und 1037 cm<sup>-1</sup> wurden der Beuge- und Streckschwingung des ionischen Nitrats zugeordnet.<sup>[18, 26, 126]</sup> Die Schulter bei höheren Wellenzahlen des 2LO-Signals bestand aus zwei Signalen, die bei etwa 1250 und 1290 cm<sup>-1</sup> lagen (siehe Kapitel 7). Das Signal bei etwa 1290 cm<sup>-1</sup> ist charakteristisch für die Streckschwingung des ionischen Nitrats,<sup>[127]</sup> wohingegen das Signal bei etwa 1250 cm<sup>-1</sup> auf Grund der Bildung von einzahnigen Nitraten entstand.<sup>[128]</sup> Weiterhin wurden Signale bei 1560 cm<sup>-1</sup>, 1604 cm<sup>-1</sup> und 1620 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die zweizahnigen (1560 cm<sup>-1</sup> und 1604 cm<sup>-1</sup>) und verbrückten Nitraten (1620 cm<sup>-1</sup>) zugeordnet wurden.<sup>[126]</sup>

Wie anhand der Einfügung in Abbildung 28a zu sehen ist, fiel die Intensität der F<sub>2g</sub>-Mode innerhalb von 2 Minuten auf etwa ein Drittel der ursprünglichen Intensität ab. Anschließend stieg sie auf einen höheren Wert als die Anfangsintensität an. Weiterhin wurde eine Rot-Verschiebung um 1,5 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Ein ähnliches Verhalten der Intensitäten konnte ebenfalls bei den restlichen Ceroxid-Signalen beobachtet werden (siehe Abbildung 28b). Während der Intensitätsänderungen in den Raman-Spektren wurden außerdem in den zugehörigen UV-Vis-Spektren Absorptionsänderungen im Bereich von 410–670 nm beobachtet (siehe Abbildung 29a). Innerhalb der ersten Minute entstand eine neue Absorptionsbande, die sich anschließend zu höheren Wellenlängen verschob und langsam wieder abklang. Da die Anregung der Ceroxid-Probe bei einer Laserwellenlänge von 514,5 nm stattfand, führten die Absorptionsänderungen zu einer Abnahme der Ceroxid-, sowie der NO<sub>x</sub>-Signale. Dabei sollte beachtet werden, dass der zeitliche Verlauf der diffusen Reflexion bei 527 nm (Position des F<sub>2g</sub>-Signals) die Dynamiken der F<sub>2g</sub>-Intensität wiedergibt (siehe Abbildung 29b).

Um eine Überlagerung von Absorptionseffekten und Intensitätsänderungen durch eine Reaktion mit NO<sub>2</sub> auszuschließen, wurde ebenfalls eine NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in Ceroxid bei einer Laser-Anregungswellenlänge von 770 nm durchgeführt (siehe Abbildung 30a). Bei einer Wellenlänge von 770 nm konnte weder am Anfang eine Absorption noch eine



**Abbildung 28:** Zeitlicher Verlauf der *in situ*-Raman-Spektren des oxidativ vorbehandelten Ceroxids während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. Es wurde eine Anregungswellenlänge von 514,5 nm verwendet. a) Gesamter gemessener Bereich von 0–4000 cm<sup>-1</sup>. Die Einfügung zeigt den zeitlichen Verlauf der F<sub>2g</sub>-Mode. b) Vergrößerte Darstellung (23x) des Bereichs 500–1800 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 29:** a) Zeitlicher Verlauf der *in situ*-UV-Vis-Spektren des oxidativ vorbehandelten Ceroxids während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. In der Abbildung sind die Positionen der verwendeten Anregungswellenlängen für die Raman-Experimente eingezeichnet. Die Einfügung zeigt die Differenzspektren, welche für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt sind. Die Differenzspektren wurden über eine Subtraktion des UV-Vis-Spektrums des vorbehandelten Ceroxids von den UV-Vis-Spektren während der NO<sub>2</sub>-Exposition erhalten. b) Vergleich des zeitlichen Verhaltens der diffusen Reflexion bei 527 nm (schwarz), was der Position der F<sub>2g</sub>-Mode entspricht, mit der Raman-Intensität der F<sub>2g</sub>-Bande (rot) während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C.

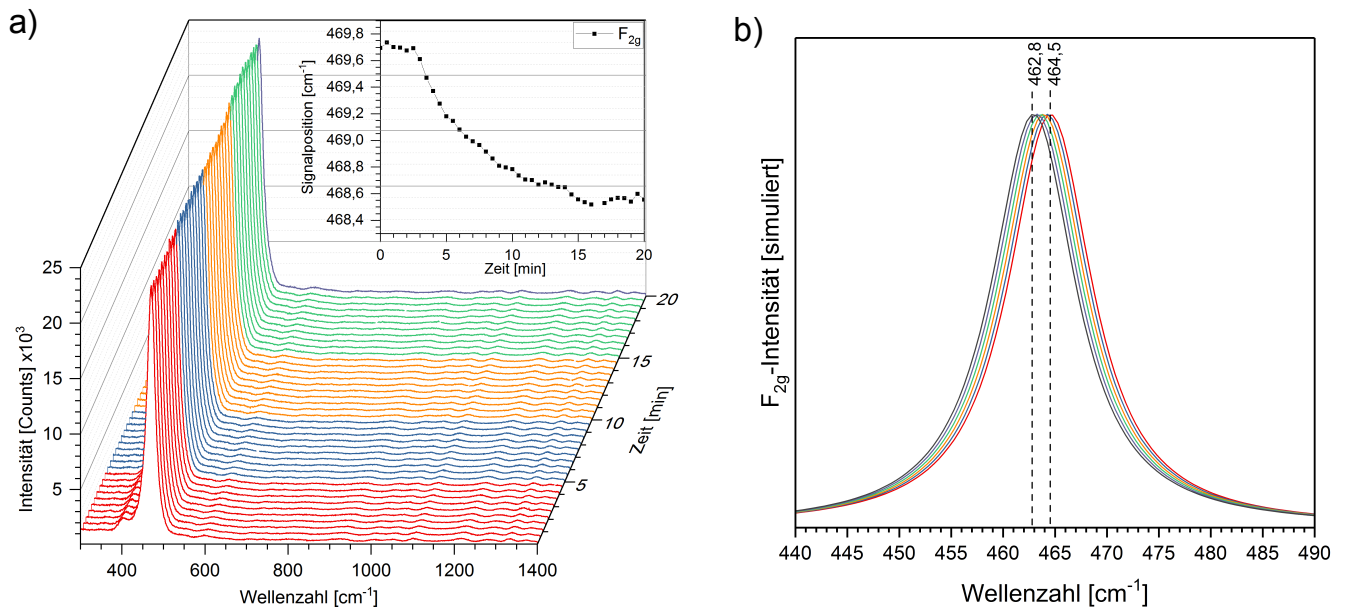


Absorptionsänderung während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung beobachtet werden (siehe Abbildung 29a), sodass Änderungen in der Raman-Intensität ausschließlich aus einer Reaktion des Ceroxids mit NO<sub>2</sub> resultieren sollten. Wie anhand der Abbildung 30a zu sehen ist, veränderten sich die Raman-Intensitäten während der Reaktion nicht. Jedoch konnte weiterhin eine Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals beobachtet werden (siehe Einfügung Abbildung 30a). Die Intensität und die Verschiebung der F<sub>2g</sub>-Mode lassen sich mit Hilfe des Phonon Confinement Models (PCM) beschreiben (siehe Gleichung 14), wobei  $\omega_i(q)$  die Phononendispersion der ausgewählten Mode beschreibt und  $\Gamma=9,2 \text{ cm}^{-1}$  die natürliche Halbwertsbreite der Mode,  $q$  der Wellenvektor,  $L=5 \text{ nm}$  die Korrelationslänge und  $\beta=0,5$  ein Wichtungsfaktor ist.<sup>[60, 69, 80, 96, 97, 129]</sup> Gleichung 15 beschreibt die Verschiebung der Raman-Mode  $\Delta\omega_i(q)$ , wobei  $a$  der Gitterkonstanten und  $\gamma = 1,24$  dem Grüneisen-Parameter entspricht.<sup>[53, 60]</sup>

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^n \iint \int_0^{2\pi/a} \frac{e^{\frac{-q^2 L^2}{8\beta}}}{(\omega - [\omega_i(q) + \Delta\omega_i(q)])^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} d^3q \quad (14)$$

$$\Delta\omega_i(q) = -3\gamma\omega_i(q) \frac{\Delta a}{a_0} \quad (15)$$

Eine Simulation der F<sub>2g</sub>-Bande mittels Gleichung 14 ist in Abbildung 30b dargestellt. Die Verschiebung der Raman-Mode  $\Delta\omega_i(q)$  ist dabei von den Änderungen der Gitterkonstante  $\Delta a$  abhängig, sodass mehrere F<sub>2g</sub>-Banden mit unterschiedlichen Änderungen in der Gitterkonstante simuliert wurden. Anhand der Simulation ist zu erkennen, dass eine Verschiebung der F<sub>2g</sub>-Mode nicht mit einer Änderung der Raman-Intensität einhergeht. Dies ist konsistent mit den experimentellen Ergebnissen bei einer Anregungswellenlänge von 770 nm. Demzufolge resultieren die beobachteten Änderungen der Raman-Intensitäten bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm ausschließlich aus Absorptionseffekten und müssen für diese korrigiert werden, um einen korrekten zeitlichen Verlauf der adsorbierten NO<sub>x</sub>-Spezies zu erhalten.

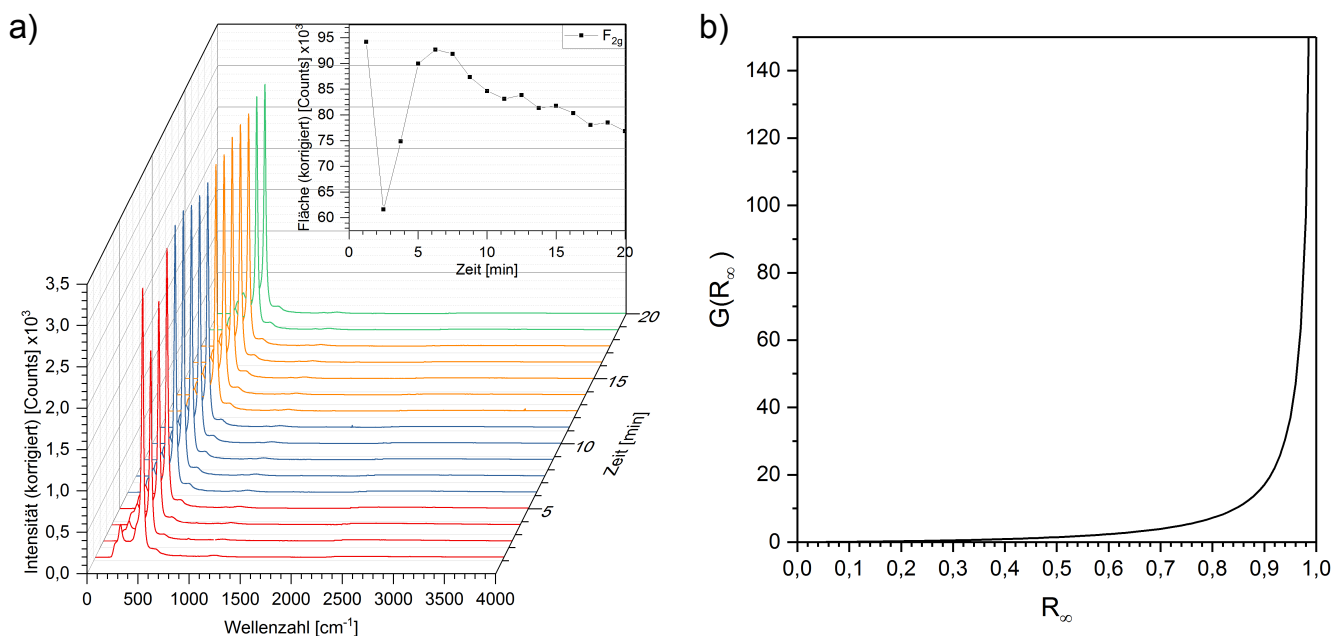


**Abbildung 30:** a) Zeitlicher Verlauf der *in situ*-Raman-Spektren des oxidativ vorbehandelten Ceroxids während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. Es wurde eine Anregungswellenlänge von 770 nm verwendet. Die Einfügung zeigt den zeitlichen Verlauf der F<sub>2g</sub>-Mode. b) Auf dem Phonon Confinement Model basierende Simulation der F<sub>2g</sub>-Bande. Ein Anstieg des Gitterparameters resultiert in einer Rot-Verschiebung der F<sub>2g</sub>-Mode. Der Gitterparameter wurde zwischen 5,410 und 5,415 Å in Schritten von 0,001 Å variiert. Für weitere Einzelheiten wird auf den Text verwiesen.

## 6.2.2 Untersuchung der Absorptionskorrekturen

### Absorptionskorrektur mittels $G(R_\infty)$ -Funktion

Ein Ansatz, um die Absorptionseffekte in den Raman-Spektren zu berücksichtigen, ist die Korrektur der Raman-Intensitäten mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion (siehe Gleichung 13), wie sie von Waters *et al.* eingeführt wurde.<sup>[112]</sup> Da die  $G(R_\infty)$ -Funktion für  $R_\infty > 0,9$  sehr groß wird, ist diese Näherung für  $R_\infty \rightarrow 1$  nicht mehr gültig (siehe Abbildung 31b).<sup>[112]</sup> Wie in Abbildung 29b zu sehen ist, beträgt am Anfang der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung die diffuse Reflexion 0,89, nimmt dann auf 0,79 ab und steigt schließlich bis zum Ende der Reaktion wieder auf 0,9 an. Somit ist für die beobachtete diffuse Reflexion die Anwendung einer Absorptionskorrektur mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion zu hinterfragen. In den beobachteten Reflexionsbereichen führt die Korrektur bei einer kleinen Änderung in der Absorption zu großen Änderungen in der Raman-Intensität, was konsistent mit den Beobachtungen ist. Eine Änderung der diffusen Reflexion um 10% verursachte einen Abfall der Raman-Intensität um etwa 63% (siehe Abbildung 29b). Abbildung 31a zeigt die mittels  $G(R_\infty)$ -Funktion absorptionskorrigierten Raman-Spektren aus Abbildung 28. Der starke Abfall der  $F_{2g}$ -Intensität innerhalb der ersten zwei Minuten konnte zwar durch diese Korrektur gedämpft werden, zeigte jedoch weiterhin signifikante Änderungen der Raman-Intensität. Diese Schwankungen sind nicht real, da sie während des Experimentes mit einer Anregungswellenlänge von 770 nm nicht beobachtet werden konnten und wurden somit auf den Fehler der Näherung zurückgeführt.



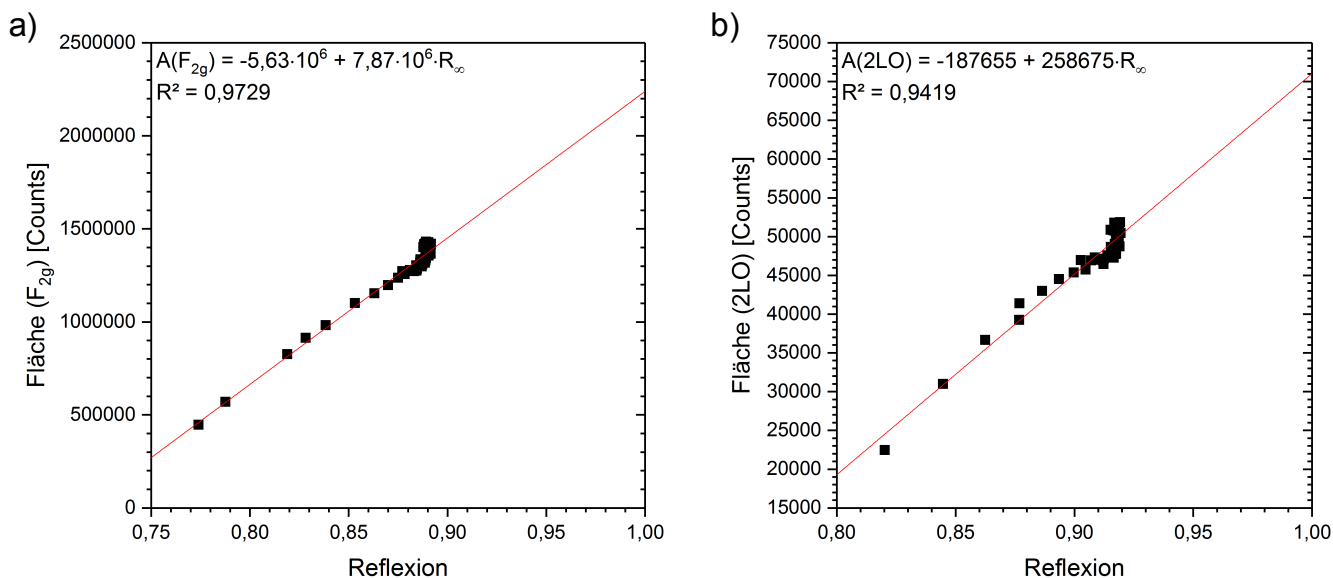
**Abbildung 31:** a) *In situ*-Raman-Spektren des Cerioxids bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm. Die Spektren wurden mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion für Absorptionseffekte korrigiert. Die Einfügung zeigt das zeitliche Verhalten der  $F_{2g}$ -Mode. b) Abhängigkeit der  $G(R_\infty)$ -Funktion von  $R_\infty$ .

### Absorptionskorrektur mittels linearer Funktion

Um den beobachteten Fehler der Korrektur mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion zu reduzieren, wurde ein alternativer Ansatz für die Absorptionskorrektur der Raman-Spektren entwickelt. Dazu wurde zunächst die Raman-Intensität ( $I$ ) der  $F_{2g}$ - und 2LO-Bande gegen die Reflexion aufgetragen (siehe Abbildung 32). Da die aufgenommene Intensität eines jeden Signals durch den Fokus und den Streukoeffizienten beeinflusst wird, wurde die Intensität auf eine Absorption von 0 bzw. Reflexion von 1 ( $I_0$ ) extrapoliert, um daraus dann die relative Intensität ( $I/I_0$ ) zu berechnen. Diese wurde dann wiederum gegen die Reflexion aufgetragen (siehe Abbildung 33b). Die relativen Intensitäten der  $F_{2g}$ - und 2LO-Bande zeigten dabei eine gemeinsame lineare Abhängigkeit von der diffusen Reflexion. Um schließlich die korrigierten Raman-

Intensitäten zu erhalten, wurden die gemessenen Raman-Intensitäten durch die gefundene lineare Funktion geteilt (siehe Gleichung 16).

$$I_0 = \frac{I}{-2,4195 + 3,3984 \cdot R_\infty} \quad (16)$$

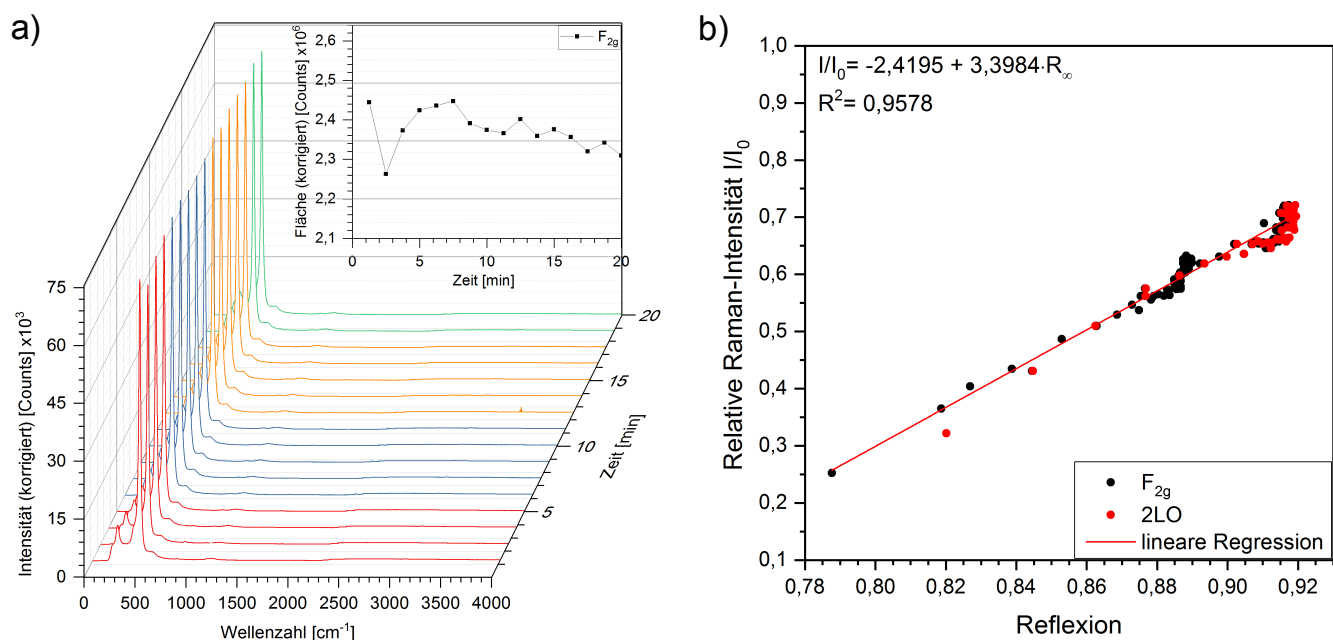


**Abbildung 32:** a) Abhängigkeit der Fläche der  $F_{2g}$ -Bande (bei  $465 \text{ cm}^{-1}$ ) von der Reflexion. Die rote Gerade repräsentiert die lineare Regression der experimentellen Daten. b) Abhängigkeit der Fläche der 2LO-Bande (bei  $1170 \text{ cm}^{-1}$ ) von der Reflexion. Die rote Gerade repräsentiert die lineare Regression der experimentellen Daten.

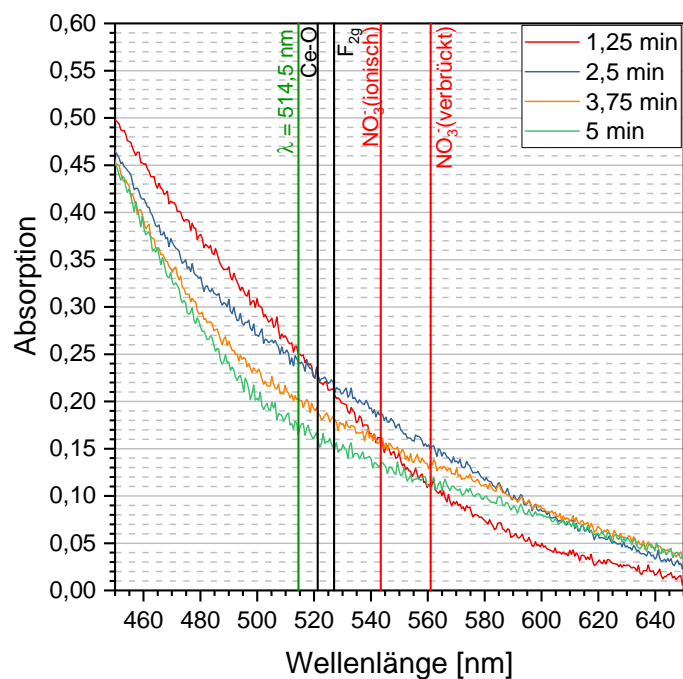
Abbildung 33a zeigt die korrigierten Raman-Spektren, wie sie nach der Korrektur mittels Gleichung 16 erhalten wurden. Der starke Abfall der Raman-Intensität am Anfang der Reaktion konnte durch die Korrektur deutlich abgeschwächt werden. Die restlichen Intensitätsschwankungen werden auf den Fehler der Korrektur zurückgeführt. Der Vergleich dieser Korrektur mit der Korrektur mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion zeigte, dass die Intensitätsschwankungen der Korrektur mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion immer noch um die 35% betrugen (siehe Einfügung Abbildung 31a), während mit der linearen Funktion aus Gleichung 16 die Schwankungen auf 13% reduziert wurden (siehe Einfügung Abbildung 33a). Demnach scheint der neue Ansatz für die Korrektur von Absorptionseffekten für niedrige Absorptionen bzw. hohe Reflexionen besser geeignet zu sein.

#### Normierung auf die $F_{2g}$ -Bande

Da die Raman-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von  $770 \text{ nm}$  keine Änderungen in der Intensität der  $F_{2g}$ -Bande zeigten (siehe Abbildung 30a), ist die Normierung auf die  $F_{2g}$ -Bande eine weitere Möglichkeit, um die Raman-Spektren für Absorptionseffekte zu korrigieren. Diese Normierung berücksichtigt jedoch nicht, dass verschiedene Signalpositionen von unterschiedlichen Absorptionen abhängen können. Zum Beispiel ist die  $F_{2g}$ -Bande bei einer Anregungswellenlänge von  $514,5 \text{ nm}$  bei  $527 \text{ nm}$  lokalisiert, während sich die ionischen Nitrate bei  $544 \text{ nm}$  befinden. Dieser Unterschied von  $17 \text{ nm}$  führt während der ersten Minuten der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung bereits zu unterschiedlichen Absorptionen (siehe Abbildung 34).



**Abbildung 33:** a) *In situ*-Raman-Spektren des Ceroxids bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm. Die Spektren wurden mittels Gleichung 16 für Absorptionseffekte korrigiert. Die Einfügung zeigt das zeitliche Verhalten der  $F_{2g}$ -Mode. b) Abhängigkeit der relativen Raman-Intensitäten der  $F_{2g}$ - und 2LO-Bande von der Reflexion. Die rote Gerade repräsentiert die lineare Regression der experimentellen Daten.



**Abbildung 34:** Vergrößerte Darstellung der ersten fünf Minuten der in Abbildung 29a gezeigten UV-Vis-Spektren.

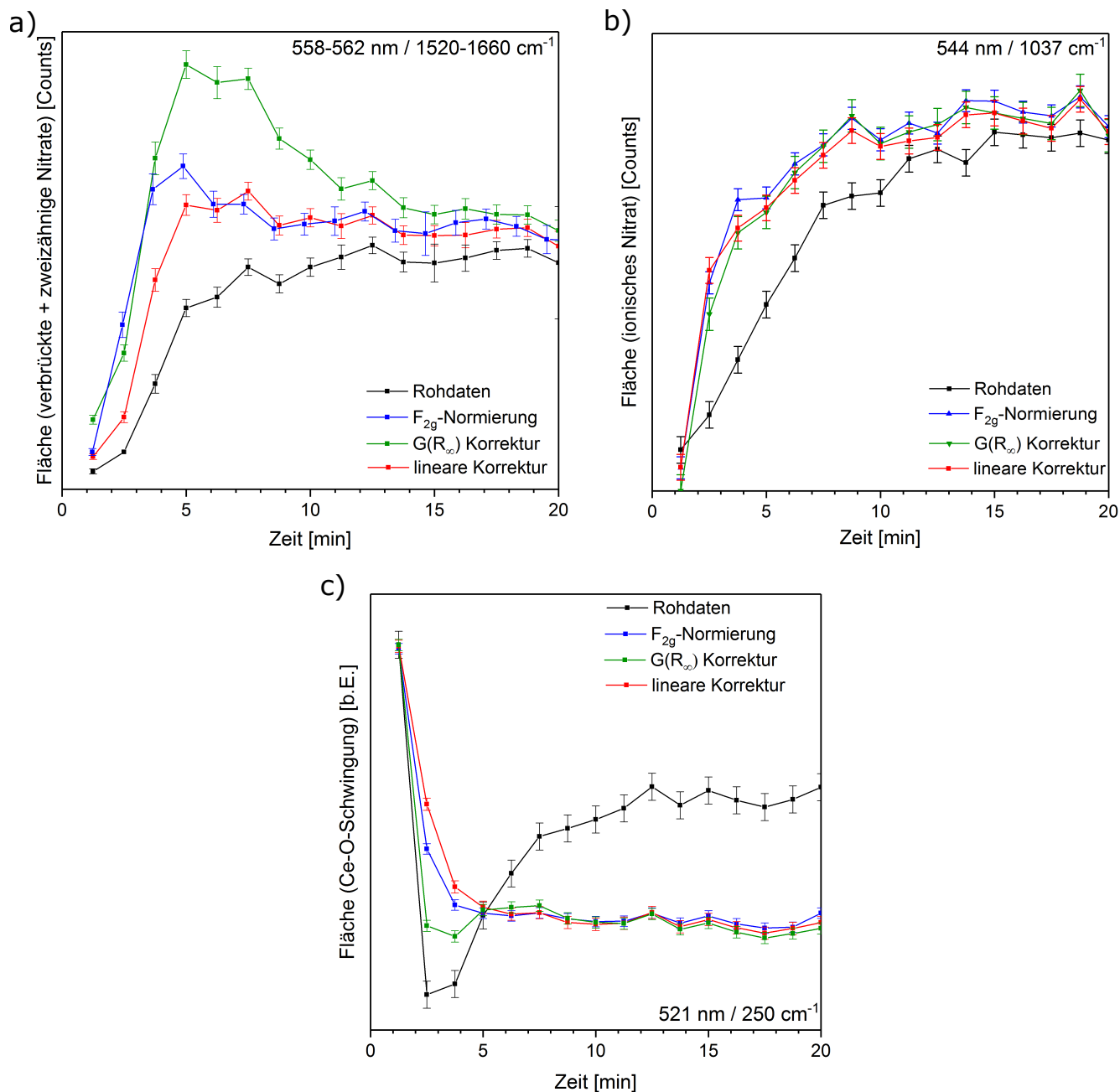
---

### 6.2.3 Diskussion der Absorptionskorrekturen

---

Abbildung 35 zeigt das zeitliche Verhalten der verbrückten und zweizähnigen Nitrate (a), der ionischen Nitrate (b) und der Ce-O-Oberflächenschwingung (c). Die Flächen der eingespeicherten Nitrat-Spezies, sowohl der ionischen, als auch der verbrückten und zweizähnigen Nitrate, waren während den ersten 15 Minuten bei den Rohdaten niedriger als bei den absorptionskorrigierten Daten. Zu einem späteren Zeitpunkt verhielten sich die Rohdaten dann jedoch ähnlich zu den absorptionskorrigierten Daten. Ohne Korrektur der Raman-Daten wäre folglich darauf geschlossen worden, dass am Anfang der Reaktion die Nitrat-Spezies langsamer gebildet wurden. Bei den ionischen Nitraten wurde kein merklicher Unterschied zwischen den drei Korrekturen gefunden, da die Schwankungen der Flächen innerhalb des Fehlers der jeweiligen Korrekturen lagen (siehe Abbildung 35b). Bei den verbrückten und zweizähnigen Nitraten hingegen wurden signifikante Unterschiede beobachtet (siehe Abbildung 35a). Besonders die Korrektur mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion zeigte während den ersten 10 Minuten große Abweichungen. Diese Beobachtung konnte den stark variierenden Werten der  $G(R_\infty)$ -Funktion für Reflexionen nahe  $R_\infty=0,9$  zugeschrieben werden, wie es bereits zuvor diskutiert wurde. Die Normierung auf die  $F_{2g}$ -Bande zeigte hauptsächlich während den ersten 5 Minuten Abweichungen zur Korrektur mittels Gleichung 16. Wie anhand von Abbildung 34 zu sehen ist, ist die Absorption an der Position der  $F_{2g}$ -Bande höher als für die verbrückten und zweizähnigen Nitrate. Außerdem konnten unterschiedliche Absorptionsänderungen für die beiden Signale während der ersten 5 Minuten beobachtet werden. Da die Normierung auf die  $F_{2g}$ -Bande lediglich die Absorptionsänderungen an der Position der  $F_{2g}$ -Bande berücksichtigt, wohingegen die Korrektur der Raman-Spektren mittels der linearen Funktion wellenlängenabhängig ist, beschreibt die Korrektur mittels Gleichung 16 den Verlauf der verbrückten und zweizähnigen Nitrate besser.

Ein ähnliches Verhalten wurde für das Signal der Ce-O-Oberflächenschwingung beobachtet (siehe Abbildung 35c). Die Adsorption von  $\text{NO}_2$  ist von einer Reaktion des Oberflächensauerstoffs mit dem  $\text{NO}_2$  begleitet, was zu einer Intensitätsabnahme des Ce-O-Signals führt. Die Rohdaten des Ce-O-Signals zeigten ein ähnliches zeitliches Verhalten wie die Intensität der  $F_{2g}$ -Bande, was auf Absorptionsänderungen zurückgeführt wurde. Die Korrektur mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion resultierte wieder in einer Abschwächung der Intensitätsschwankungen. Jedoch konnten die Intensitätsschwankungen, die durch die Absorptionseffekte verursacht wurden, erneut mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion nicht kompensiert werden. Die Normierung auf die  $F_{2g}$ -Bande zeigte während der ersten 5 Minuten ein anderes Verhalten als die Korrektur mittels der linearen Funktion und der  $G(R_\infty)$ -Funktion. Da die Standardabweichung der Ce-O-Signalfäche ausreichend klein ist, führen die Absorptionsunterschiede zwischen der  $F_{2g}$ -Bande und dem Ce-O-Signal schließlich zu der beobachteten Abweichung der Normierung auf die  $F_{2g}$ -Bande von der Korrektur mittels der linearen Funktion. Allerdings ist die Abweichung der  $F_{2g}$ -Normierung während der ersten 10 Minuten für die Ce-O-Signalfächen deutlich geringer als für die Flächen der verbrückten und zweizähnigen Nitrate (vergleiche Abbildung 35a und 35c), da sich das Ce-O-Signal deutlich näher an der  $F_{2g}$ -Bande befindet (siehe Abbildung 34).

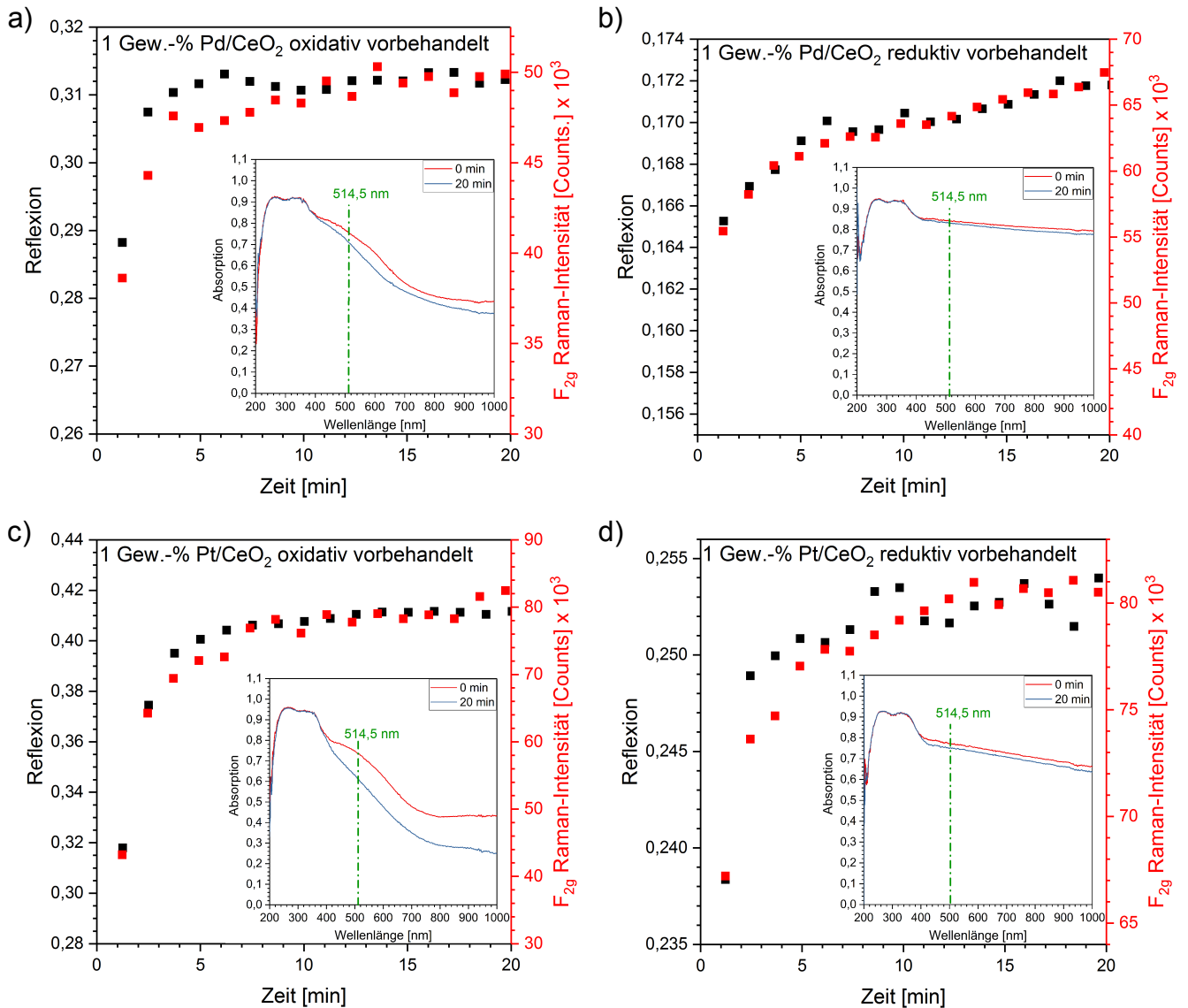


**Abbildung 35:** Zeitlicher Verlauf verschiedener Raman-Banden für die Rohdaten (schwarz), bei Normierung auf die  $F_{2g}$ -Bande (blau), bei Korrektur mittels der  $G(R_{\infty})$ -Funktion (grün) und bei Korrektur mittels Gleichung 16 (rot). a) Summe der Flächen der verbrückten und zweizähligen Nitrate. Die analysierten Signale befinden sich im Bereich von 1520–1660  $\text{cm}^{-1}$ . b) Flächen des ionischen Nitrats. Das Signal befindet sich bei 1037  $\text{cm}^{-1}$ . c) Flächen der Ce-O-Oberflächenschwingung. Das Signal befindet sich bei etwa 250  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.3 Absorptionseffekte der EM/CeO<sub>2</sub>-Proben

Da nicht nur die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in reines Ceroxid untersucht wurde, sondern auch in 1 Gew.-% EM/CeO<sub>2</sub> nach oxidativer und reduktiver Vorbehandlung, wurde ebenfalls für diese Proben das Absorptionsverhalten während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung überprüft. Hierbei wurde auch die Vorbehandlung berücksichtigt, da der Zustand der Edelmetalle (EM) Pt und Pd stark von der Vorbehandlung abhängig war.<sup>[130–141]</sup>

#### 6.3.1 Absorptionsänderungen während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung



**Abbildung 36:** Vergleich des zeitlichen Verhaltens der diffusen Reflexion bei 527 nm (schwarz), was der Position der F<sub>2g</sub>-Mode entspricht, mit der Raman-Intensität der F<sub>2g</sub>-Bande (rot) während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. In der jeweiligen Einfügung ist das UV-Spektrum am Anfang und nach 20 Minuten des jeweiligen Experiments dargestellt. a) 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub> nach oxidativer Vorbehandlung. b) 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub> nach reduktiver Vorbehandlung. c) 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub> nach oxidativer Vorbehandlung. d) 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub> nach reduktiver Vorbehandlung.

Abbildung 36 zeigt den zeitlichen Verlauf der F<sub>2g</sub>-Bandenfläche während der Anwesenheit von 500 ppm NO<sub>2</sub> in 20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C für die oxidativ oder reduktiv vorbehandelten EM/CeO<sub>2</sub>-Proben. Gleichzeitig ist das zeitliche Verhalten der diffusen Reflexion bei 527 nm (Position der F<sub>2g</sub>-Bande) während des jeweiligen Experimentes dargestellt. Abermals

---

wurden während der Reaktion des Ceroxids mit  $\text{NO}_2$  Änderungen in der Raman-Intensität beobachtet. Diese Änderungen der Raman-Intensitäten waren von Absorptionsänderungen im Bereich von etwa 400 nm bis 1000 nm begleitet (siehe Einfügungen in Abbildung 36a-d). Die UV-Vis-Spektren der oxidativ behandelten Proben unterschieden sich dabei von den reduktiv behandelten Proben. Die breite Absorptionsbande zwischen 400 nm und 700 nm resultierte aus der Anwesenheit von  $\text{PdO}^{[142]}$  und  $\text{PtO}_x^{[143, 144]}$  in der Probe. Die Anwesenheit von metallischem Platin und Palladium führte zu einer breiten Absorption über den kompletten Bereich von 400 nm bis 1000 nm.<sup>[143, 145]</sup> Demzufolge war in der oxidativ behandelten Pd/ $\text{CeO}_2$ -Probe sowohl PdO als auch Pd vorhanden, wohingegen in der reduktiv behandelten Probe ausschließlich oder vorwiegend metallisches Palladium vorlag. In der oxidativ behandelten Pt/ $\text{CeO}_2$ -Probe wurde  $\text{PtO}_x$  und metallisches Pt beobachtet, während in der reduzierten Probe wieder ausschließlich oder vorwiegend metallisches Platin vorlag. Das zeitliche Verhalten der  $\text{F}_{2g}$ -Bande aller EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben ähnelte erneut stark dem zeitlichen Verhalten der Reflexion bei 527 nm (Position der  $\text{F}_{2g}$ -Bande) und dies unabhängig davon, ob die jeweilige Probe oxidativ oder reduktiv vorbehandelt wurde. Die Abnahme in der Absorption während der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung resultierte aus der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit dem Edelmetalloxid (siehe Kapitel 8). In den UV-Vis-Spektren konnten keine weiteren Absorptionsänderungen gefunden werden, die auf Veränderungen des Ceroxids während der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung hindeuten, sodass auch in den Raman-Spektren keine Intensitätsänderungen der Ceroxid-Banden zu erwarten gewesen wären. Diese Beobachtungen sind somit ein starker Hinweis darauf, dass die beobachteten Intensitätsänderungen während der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung auch für die Proben EM/ $\text{CeO}_2$  aus Absorptionseffekten resultierten. Demzufolge sollten die Ceroxid-Signale auf Grund der Reaktion mit  $\text{NO}_2$  keine Intensitätsänderungen erfahren und die Raman-Spektren müssen für Absorptionseffekte korrigiert werden.

---

### 6.3.2 Diskussion der Absorptionskorrekturen

---

Da die diffusen Reflexionen der EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben bei der Laser-Anregungswellenlänge von 514,5 nm zwischen 41% und 16% variieren (siehe Abbildungen 36 oder 37) und somit im Gültigkeitsbereich der  $G(R_\infty)$ -Funktion liegen, kann diese zur Korrektur der Raman-Spektren verwendet werden. Demzufolge wurden die Raman-Spektren mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion korrigiert und der Verlauf der  $\text{F}_{2g}$ -Bandenintensität der Rohdaten und nach der Korrektur betrachtet (siehe Abbildung 37a-d). Weiterhin wurde überprüft, ob wie in Kapitel 6.2.3 eine lineare Abhängigkeit der relativen Raman-Intensität von der Reflexion gefunden werden konnte (siehe Einfügungen in Abbildung 37a-d). Da dies der Fall war, wurden die Raman-Spektren ebenfalls mittels der jeweiligen linearen Funktion korrigiert und mit der Korrektur mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion verglichen (siehe Abbildung 37a-d).

Im Vergleich zu den Rohdaten konnte der Anstieg der Raman-Intensitäten in den ersten 5 Minuten mit beiden Korrekturmethoden gedämpft werden. Die mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion korrigierten Raman-Spektren wiesen jedoch noch einen leichten Anstieg der Raman-Intensitäten für die reduktiv vorbehandelte Probe Pd/ $\text{CeO}_2$ , sowie die oxidativ vorbehandelte Pt/ $\text{CeO}_2$ -Probe auf. Die Korrektur mittels linearer Funktion hingegen konnte diesen Intensitätsanstieg weitestgehend ausgleichen, sodass diese Korrektur auch bei hohen Absorptionen bessere Ergebnisse als die  $G(R_\infty)$ -Funktion lieferte. Obwohl das  $R^2$  der linearen Funktion bei den EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben stark variierte, konnten dennoch gute Ergebnisse bezüglich der Korrektur der Raman-Spektren erhalten werden.

Da die Intensitätsänderungen in den Raman-Spektren wahrscheinlich aus Absorptionseffekten resultierten, sollte eine Normierung auf die  $\text{F}_{2g}$ -Bande, unter Berücksichtigung der oben genannten Einschränkungen, ebenfalls zu einer Absorptionskorrektur der Raman-Spektren führen.

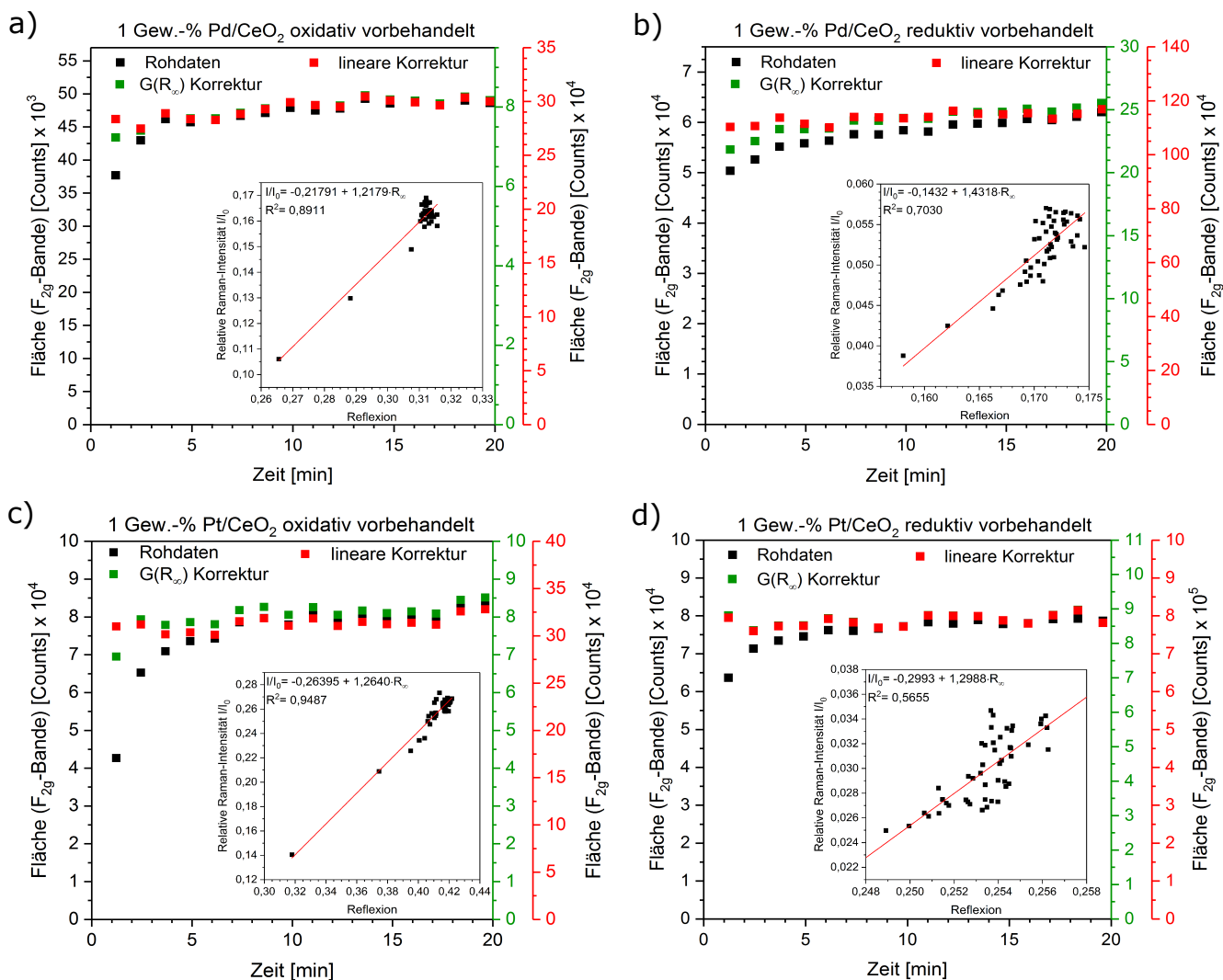
---

## 6.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

---

Es wurde der Einfluss der Absorption auf die Intensität der Raman-Spektren für  $\text{CeO}_2$  und EM/ $\text{CeO}_2$  (EM=Pt, Pd) untersucht. Da die Reaktion des reinen Ceroxids mit  $\text{NO}_2$  zu einer neuen Absorptionsbande im Bereich der Anregungswellenlänge führte, nahm die Raman-Intensität auf Grund dieser ab. So zeigten die Raman-Spektren des reinen Ceroxids bei der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in den ersten 5 Minuten Intensitätsschwankungen von bis zu 63% und eine Rot-Verschiebung der





**Abbildung 37:** Zeitlicher Verlauf der F<sub>2g</sub>-Bandenfläche für die Rohdaten (schwarz), bei Korrektur mittels der G(R<sub>∞</sub>)-Funktion (grün) und linearen Funktion (rot). In der jeweiligen Einfügung ist die Bestimmung der linearen Funktion dargestellt. a) 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub> nach oxidativer Vorbehandlung. b) 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub> nach reduktiver Vorbehandlung. c) 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub> nach oxidativer Vorbehandlung. d) 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub> nach reduktiver Vorbehandlung.

---

$F_{2g}$ -Bande, während die Absorption in den UV-Vis-Spektren um 10% zunahm. Bei den EM/CeO<sub>2</sub>-Proben konnte hingegen eine Absorptionsabnahme und eine Zunahme der Raman-Intensitäten beobachtet werden. Um den Ursprung dieses Verhaltens aufzuklären, wurden die Raman- und UV-Vis-Spektren zur Korrektur von Absorptionseffekten miteinander kombiniert. Durch die Kombination der Spektroskopie-Methoden konnten die Dynamiken in den Raman-Intensitäten sowohl für das reine Ceroxid als auch für die EM/CeO<sub>2</sub>-Proben Absorptionseffekten zugeschrieben werden. Diese Schlussfolgerung wurde ebenfalls durch Raman-Untersuchungen des reinen Ceroxids bei einer Anregungswellenlänge von 770 nm unterstützt. So konnten bei dieser Anregungswellenlänge weder eine Absorption noch Absorptionsänderungen beobachtet werden und folglich auch keine Änderungen in den Raman-Intensitäten. Demzufolge müssen nicht nur in der Resonanz-Raman-Spektroskopie, sondern ebenfalls in der Raman-Spektroskopie die Raman-Spektren für Absorptionseffekte korrigiert werden.

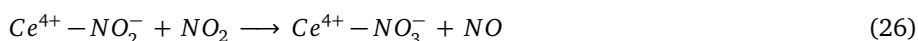
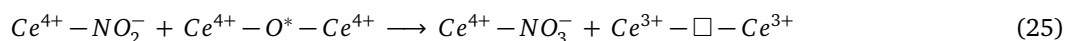
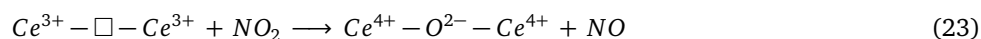
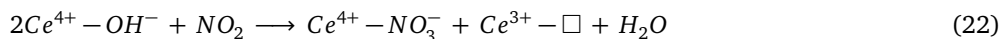
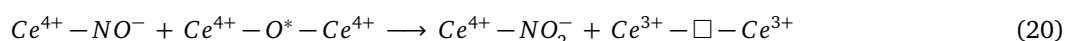
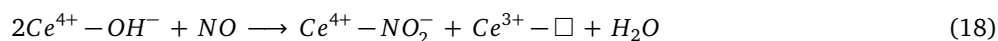
In der Literatur wird entweder die  $F_{2g}$ - oder die 2LO-Mode als interner Standard für die Raman-Spektren verwendet, ohne zu wissen, ob eine Normierung auf diese Mode irgendwelche Dynamiken in den Intensitäten maskiert.<sup>[88, 100, 109, 115–118]</sup> Bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm erstrecken sich die Raman-Spektren von 514 nm bis 670 nm in den UV-Vis-Spektren und infolgedessen sind die Signale bei unterschiedlichen Wellenzahlen unterschiedlichen Absorptionen ausgesetzt. Auf Grund dessen wurde die Normierung auf die  $F_{2g}$ -Mode und ihr Einfluss auf die Intensitäten der anderen Raman-Signale untersucht. Weiterhin wurde die  $F_{2g}$ -Normierung mit anderen wellenlängenabhängigen Absorptionskorrekturen verglichen. Während für einige Signale die Normierung auf die  $F_{2g}$ -Mode ausreicht, kann für andere Signale der Fehler signifikant sein. Dabei nimmt der Fehler der  $F_{2g}$ -Normierung mit zunehmendem spektralen Abstand des untersuchten Signals zur  $F_{2g}$ -Bande zu. In der Resonanz-Raman-Spektroskopie wird für gewöhnlich die  $G(R_{\infty})$ -Funktion für die Absorptionskorrektur verwendet. Jedoch führte diese beim reinen Ceroxid und somit bei niedriger Absorption zu unbefriedigenden Ergebnissen. Die Abweichungen für die Korrektur mittels der  $G(R_{\infty})$ -Funktion waren zudem für das reine Ceroxid am größten, da sich die Reflexionswerte des Ceroxids an der Grenze des Gültigkeitsbereiches dieser Korrektur befanden. Auf Grund dessen wurde eine neue wellenlängenabhängige Korrektur entwickelt, die nicht nur bei reinem Ceroxid, sondern auch bei EM-beladenem Ceroxid zu besseren Ergebnissen führte.

Demzufolge konnte gezeigt werden, dass während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in CeO<sub>2</sub> und EM/CeO<sub>2</sub> Absorptionsänderungen stattfinden, die die Raman-Spektren beeinflussen. Folglich müssen die Raman-Spektren für diese Absorptionseffekte korrigiert werden. Da die Kombination der Raman- und UV-Vis-Spektroskopie einen hohen Mehraufwand darstellte, der nicht immer zur Verfügung stand und zudem das FB die Kombination der beiden Spektroskopie-Methoden erschwerte, wurden für eine bessere Vergleichbarkeit die Raman-Spektren im Folgenden immer auf die  $F_{2g}$ -Mode normiert.

## 7 CeO<sub>2</sub> als passiver NO<sub>x</sub>-Adsorber

In der Literatur wurde die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung bisher vorwiegend auf Edelmetall-beladenen (z. B. Pt) Ceroxid-Proben analysiert.<sup>[7, 11, 13, 15, 20, 23–25, 27, 40]</sup> Zudem wurde üblicherweise die DRIFT-Spektroskopie<sup>[7, 13, 23–25, 40, 146, 147]</sup>, aber nur selten die Raman-Spektroskopie<sup>[26, 148, 149]</sup> für die Untersuchung der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in Ceroxid-Materialien verwendet. Im Vergleich zur DRIFT-Spektroskopie hat die Raman-Spektroskopie jedoch den Vorteil, dass sowohl Adsorbate als auch Volumeneigenschaften des Ceroxids, wie z. B. Defekte und Veränderungen in der Gitterkonstante, detektiert werden können.<sup>[68]</sup> Kürzlich publizierte Untersuchungen haben außerdem gezeigt, dass mit Hilfe der Raman-Spektroskopie direkt Informationen über den Oberflächensauerstoff des Ceroxids zugänglich sind.<sup>[68, 71]</sup>

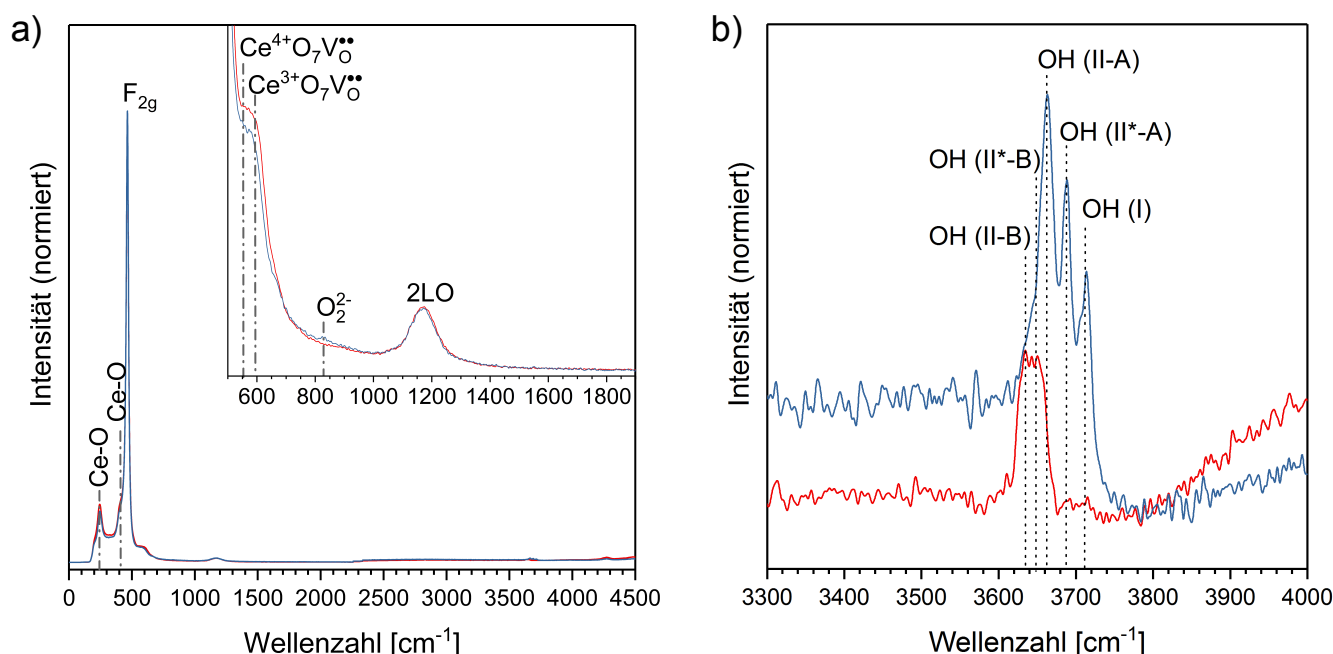
Ein Vorteil von Ceroxid gegenüber anderen NO<sub>x</sub>-Speichermaterialien wie z. B. BaO ist, dass es zum einen das NO<sub>x</sub> bereits bei Raumtemperatur einspeichert<sup>[26]</sup> und zum anderen die Schwefelresistenz verbessert<sup>[15, 110, 150]</sup>. In der Literatur werden unterschiedliche Reaktionswege für die NO-Einspeicherung (Gleichung 17-20)<sup>[24, 26, 108, 151]</sup> und NO<sub>2</sub>-Einspeicherung (Gleichung 21-26)<sup>[20, 26, 108, 151–153]</sup> in Ceroxid diskutiert. Anhand der vorgeschlagenen Reaktionswege ist zu erkennen, dass die Fähigkeit des Ceroxids den Oxidationszustand des Cers zu verändern wichtig für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung ist.



Um die Rolle des Ceroxids für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung und -Desorption im Detail zu verstehen, wird in diesem Kapitel zunächst das Verhalten des reinen Ceroxids ohne weitere Komponenten (z. B. Pt) analysiert. Der Probenhalter der CCR1000 Katalysezeile wurde dazu mit 130 mg Ceroxid beladen, sodass sich bei einem Gasfluss von 50 mL/min eine Raumgeschwindigkeit des Gases pro Stunde (GHSV, engl.: Gas Hourly Space Velocity) von 160.000 h<sup>-1</sup> ergab. Die Untersuchung des NO- und NO<sub>2</sub>-Einspeichermechanismus und des NO<sub>x</sub>-Desorptionsverhaltens des Ceroxids erfolgte mittels Raman-Spektroskopie, um sowohl die Volumeneigenschaften als auch die Oberflächeneigenschaften und Adsorbate des Ceroxids zu detektieren. Um eine Beschädigung der Probe durch den Laser auszuschließen, wurde für die Untersuchungen die Fluidized Bed-Methode (siehe Kapitel 5) verwendet. Die Raman-Spektroskopie wurde zudem zur Bestimmung der eingespeicherten und freigesetzten NO<sub>x</sub>-Menge mit der FT-IR-Gasphasen-Spektroskopie gekoppelt. Zusätzlich zu den FT-IR- und Raman-Spektren wurden außerdem UV-Vis-Spektren nach der jeweiligen Vorbehandlung, nach der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung und der jeweiligen Desorptionstemperatur aufgenommen, um ebenfalls die elektronischen Veränderungen im Ceroxid zu erfassen. Bevor die Probe NO<sub>x</sub> ausgesetzt wurde, wurde sie entweder unter oxidativen oder reduktiven Bedingungen behandelt (siehe Kapitel 3.7), sodass in den Proben unterschiedliche Defektkonzentrationen vorlagen. Neben des Einflusses der Defektkonzentrationen wurde außerdem der Einfluss des Sauerstoffs in der Gasphase und des Gittersauerstoffes untersucht, indem ebenfalls NO- und NO<sub>2</sub>-Einspeicherexperimente in der Abwesenheit von

Gasphasen-Sauerstoff durchgeführt wurden. Zum Schluss wurde das eingespeicherte  $\text{NO}_x$  bei unterschiedlichen Temperaturen desorbiert und die Stabilität der gebildeten  $\text{NO}_x$ -Spezies in Abhängigkeit der Vorbehandlung und verwendeten  $\text{NO}_x$ -Gasphase analysiert.

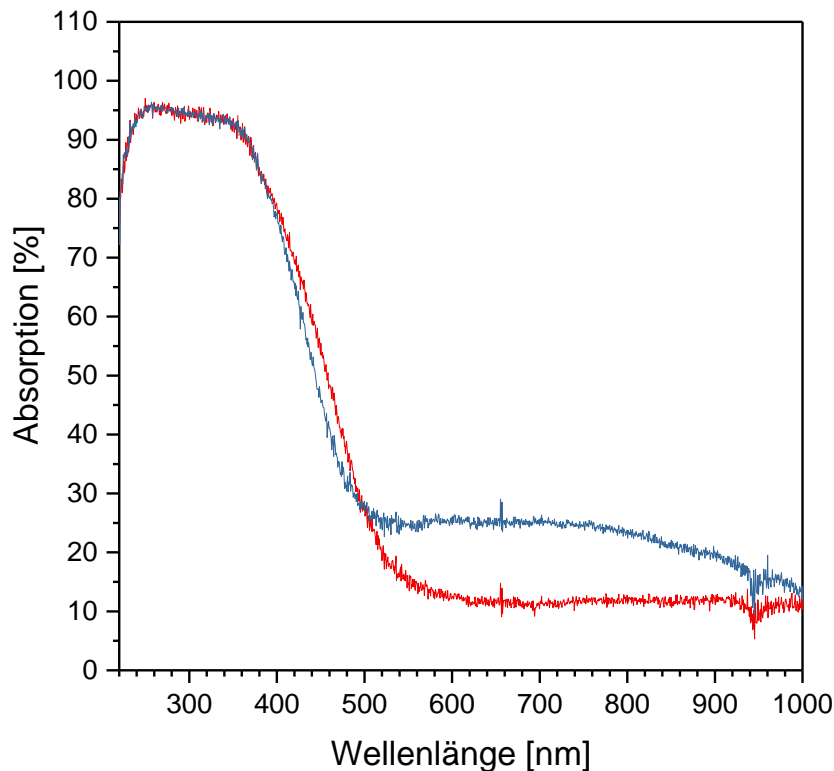
## 7.1 Einfluss der Vorbehandlung auf die Defektstruktur des Ceroxids



**Abbildung 38:** Raman-Spektren des Ceroxids. Die Spektren wurden bei 30°C nach der oxidativen (rot) und reduktiven (blau) Behandlung aufgenommen und auf die  $F_{2g}$ -Mode normiert. a) Gesamter gemessener Bereich von 0–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Die Einfügung zeigt eine vergrößerte Darstellung des Bereichs 500–1900  $\text{cm}^{-1}$ . b) Vergrößerte Darstellung des Bereichs 3300–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Abbildung 38 zeigt die Raman-Spektren des Ceroxids nach der oxidativen (rot) und reduktiven (blau) Vorbehandlung. Beide Spektren wurden auf die  $F_{2g}$ -Mode normiert. Die Raman-Spektren sind durch Signale bei 250  $\text{cm}^{-1}$ , 407  $\text{cm}^{-1}$ , 464,5  $\text{cm}^{-1}$ , 550  $\text{cm}^{-1}$ , 595  $\text{cm}^{-1}$  und 1170  $\text{cm}^{-1}$  charakterisiert. Schilling *et al.* ordneten die Signale bei 250  $\text{cm}^{-1}$  und 407  $\text{cm}^{-1}$  Ce-O-Oberflächenschwingungen zu.<sup>[71]</sup> Das dominante Signal bei 464,5  $\text{cm}^{-1}$  stammt von einer symmetrischen Streckschwingung der  $\text{CeO}_8$ -Würfel im Ceroxid-Gitter ab und wurde dementsprechend der  $F_{2g}$ -Mode zugeordnet.<sup>[53, 69]</sup> Die beiden Signale um 550  $\text{cm}^{-1}$  und 595  $\text{cm}^{-1}$  können jeweils zu  $\text{Ce}^{4+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ - und  $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ -Einheiten im Ceroxid-Gitter zugeordnet werden und beschreiben somit Volumendefekte im Ceroxid.<sup>[52–54, 71]</sup> Weber *et al.* ordneten die Signale bei 550  $\text{cm}^{-1}$  und 600  $\text{cm}^{-1}$  hingegen Raman-Signalen zweiter Ordnung zu, die aus einer Mischung der  $A_{1g}$ ,  $E_g$  und  $F_{2g}$  Ceroxid-Moden entstehen.<sup>[69]</sup> Die Intensitäten der Raman-Signale zweiter Ordnung sind jedoch von der Kristallitgröße abhängig. Die durchschnittliche Kristallitgröße der Ceroxid-Probe betrug 25–30 nm (siehe Kapitel 4, Tabelle 3), sodass für die Raman-Signale bei 550  $\text{cm}^{-1}$  und 600  $\text{cm}^{-1}$  eher geringe Intensitäten zu erwarten wären.<sup>[71]</sup> Das Signal bei 1170  $\text{cm}^{-1}$  wurde einer Raman-Mode zweiter Ordnung (2LO) zugeordnet.<sup>[69, 71]</sup> Beim reduktiv behandelten Ceroxid wurde außerdem ein schwaches Signal bei 831  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, das von einer O-O-Streckschwingung des Peroxids abstammt.<sup>[57, 74]</sup> Weiterhin konnten Signale bei 3635 und 3650  $\text{cm}^{-1}$  für das oxidativ und bei 3663, 3688,5 und 3715  $\text{cm}^{-1}$  für das reduktiv behandelte Ceroxid beobachtet werden (siehe Abbildung 38b). Diese werden Hydroxiden auf dem Ceroxid zugeschrieben.<sup>[72, 73]</sup>

Die UV-Vis-Spektroskopie liefert Informationen über elektronische Zustände und somit auch über Defekte des Ceroxids. In Abbildung 39 sind die UV-Vis-Spektren des oxidativ (rot) und reduktiv (blau) behandelten Ceroxids dargestellt. Für das oxidativ behandelte (defektarme) Ceroxid können zwei Banden um 250 und 350 nm beobachtet werden, wohingegen



**Abbildung 39:** UV-Vis-Spektren des Ceroxids. Die Spektren wurden bei 30°C nach der oxidativen (rot) und reduktiven (blau) Vorbehandlung aufgenommen.

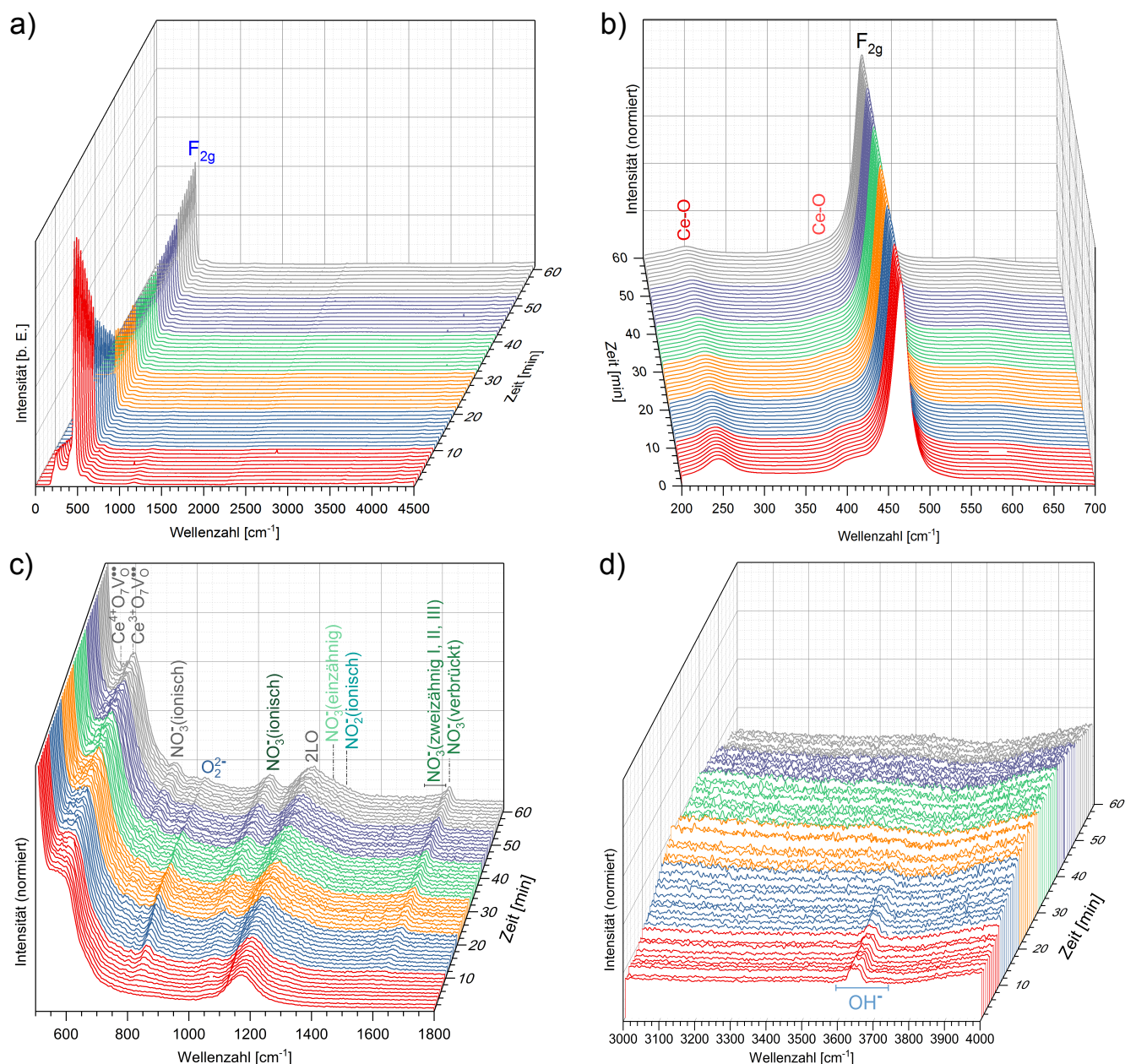
das reduktiv behandelte (defektreichere) Ceroxid zusätzlich eine breite Bande im Bereich von 500-1000 nm aufweist. Eine breite Absorptionszunahme im Bereich von 500-1000 nm wurde bereits in der Literatur bei der Reduktion des Ceroxids mit Wasserstoff beobachtet. Diese breite Bande resultiert aus Wechselwirkungen der  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{Ce}^{4+}$ -Zustände und ist somit ein Indikator für Defekte im Ceroxid.<sup>[56, 72, 154]</sup> Die Banden um 250 und 350 nm hingegen werden Ladungsübertragungen zwischen  $\text{O}(2p)$ - und  $\text{Ce}(4f)$ -Zuständen zugeordnet.<sup>[87, 155]</sup>

Beim Vergleich der unterschiedlich behandelten Ceroxid-Proben wurden signifikante Unterschiede gefunden. Nach der reduktiven Behandlung wies das Ceroxid eine geringere Intensität der Ce-O-Oberflächenschwingung auf (siehe Abbildung 38a), wohingegen die Hydroxid-Intensität zunahm (siehe Abbildung 38b). Zusätzlich waren die Hydroxid-Signale des reduktiv behandelten Ceroxids blau-verschoben. Für die reduktiv behandelte Probe wurde zudem ein schwaches Peroxid-Signal beobachtet, welches durch die Adsorption von Sauerstoff auf Zwei-Elektronen-Defekten entsteht.<sup>[57]</sup> Dieses Peroxid-Signal konnte nicht im oxidativ behandelten Ceroxid gefunden werden. Demzufolge bestätigen die Raman-Spektren eine Reduktion der Ceroxid-Oberfläche nach der reduktiven Behandlung. Außerdem war das  $\text{F}_{2g}$ -Signal der reduktiv behandelten Probe um  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  rot-verschoben. Dies deutet auf eine leichte Zunahme der Defekte im Volumen hin. Eine Zunahme der Volumendefekte wird außerdem durch die breite Absorptionszunahme im Bereich von 500-1000 nm in dem UV-Vis-Spektrum bestätigt. Da der Untergrund der Raman-Spektren im Bereich zwischen 200 und  $700 \text{ cm}^{-1}$  für die reduktiv behandelte Probe niedriger als für die oxidativ behandelte Probe war, wiesen die Signale bei 550 und  $595 \text{ cm}^{-1}$  vermutlich eine vergleichbare Intensität auf.

## 7.2 Mechanistische Untersuchungen der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in Ceroxid

Im Folgenden wird die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in Ceroxid näher betrachtet und auf Basis der Ergebnisse ein NO<sub>x</sub>-Einspeichermechanismus vorgeschlagen. Dabei werden unterschiedliche NO<sub>x</sub>-Gasphasen untersucht und der Einfluss von Defekten und Gasphasen-Sauerstoff diskutiert.

### 7.2.1 NO<sub>2</sub>-Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in oxidativ behandeltes Ceroxid

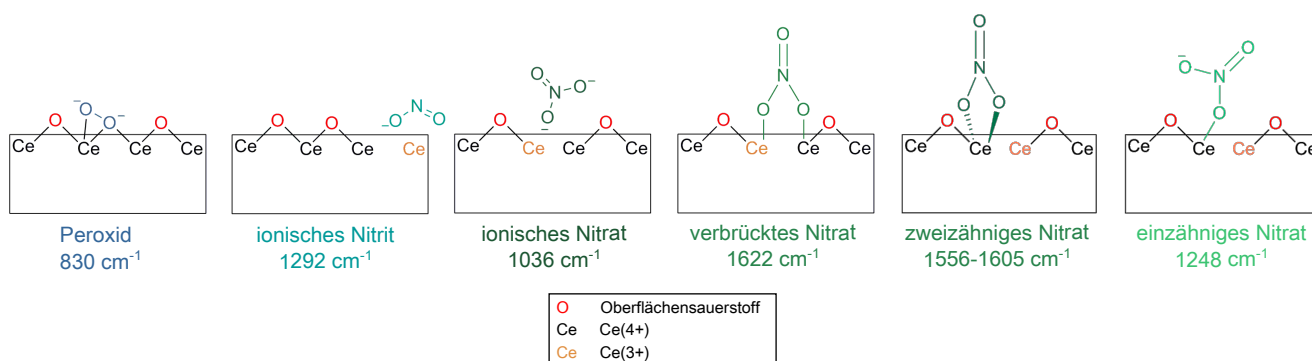


**Abbildung 40:** *In situ*-Raman-Spektren des oxidativ behandelten Ceroxids während der Exposition mit 500 ppm NO<sub>2</sub>/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. a) Gesamter gemessener Bereich von 0–4000 cm<sup>-1</sup>. Eine vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren ist für die Bereiche b) 200–700 cm<sup>-1</sup>, c) 500–1800 cm<sup>-1</sup> und d) 3000–4000 cm<sup>-1</sup> gezeigt.

In Abbildung 40a sind die *in situ*-Raman-Spektren des oxidativ behandelten Ceroxids während der Exposition mit 500 ppm NO<sub>2</sub>/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C dargestellt. Wie in Kapitel 6 bereits gezeigt wurde, wurden die Raman-Spektren durch Absorptionseffekte beeinflusst. Diese führen zu den in Abbildung 40a beobachteten Intensitätsschwankungen.<sup>[125]</sup>

Um den absorptionskorrigierten zeitlichen Verlauf der Raman-Signale zu erhalten, wurden die Raman-Spektren auf die  $F_{2g}$ -Mode normiert. Die Abbildungen 40b, 40c und 40d zeigen einen vergrößerten Ausschnitt der absorptionskorrigierten Raman-Spektren der Bereiche  $200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ,  $500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ .

Als Ergebnis der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung entstanden während des *in situ*-Experiments neue Raman-Signale bei etwa  $726\text{ cm}^{-1}$ ,  $830\text{ cm}^{-1}$ ,  $1036\text{ cm}^{-1}$ ,  $1248\text{ cm}^{-1}$ ,  $1292\text{ cm}^{-1}$ ,  $1556\text{ cm}^{-1}$ ,  $1584\text{ cm}^{-1}$ ,  $1605\text{ cm}^{-1}$  und  $1622\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 40c). Die Signale bei  $726\text{ cm}^{-1}$  und  $1036\text{ cm}^{-1}$  werden jeweils der Beuge- und Streckschwingung des ionischen Nitrats zugeordnet.<sup>[18, 126]</sup> Die breite Schulter bei höheren Wellenzahlen des 2LO-Signals enthält zwei Komponenten bei  $1248$  und  $1292\text{ cm}^{-1}$  (siehe Anhang Abbildung A 19). Das Signal bei  $1248\text{ cm}^{-1}$  wird einzähnigem Nitrat (siehe Abbildung 41) zugeordnet<sup>[128]</sup>, wohingegen das Signal bei  $1292\text{ cm}^{-1}$  von der symmetrischen Streckschwingung des ionischen Nitrits (siehe Abbildung 41) abstammt<sup>[127]</sup>. Für hohe Intensitäten des ionischen Nitrit-Signals konnte ebenfalls ein schwaches Signal bei etwa  $800\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden (nicht gezeigt), welches aus der symmetrischen Biege-Schwingung resultiert.<sup>[127]</sup> Die schwachen Signale bei  $1556$ ,  $1584$ ,  $1605$  und  $1622\text{ cm}^{-1}$  werden in Übereinstimmung mit der Literatur jeweils zweizähnigem Nitrat III, zweizähnigem Nitrat II, zweizähnigem Nitrat I und verbrückten Nitraten zugeordnet (siehe Abbildung 41).<sup>[126]</sup>



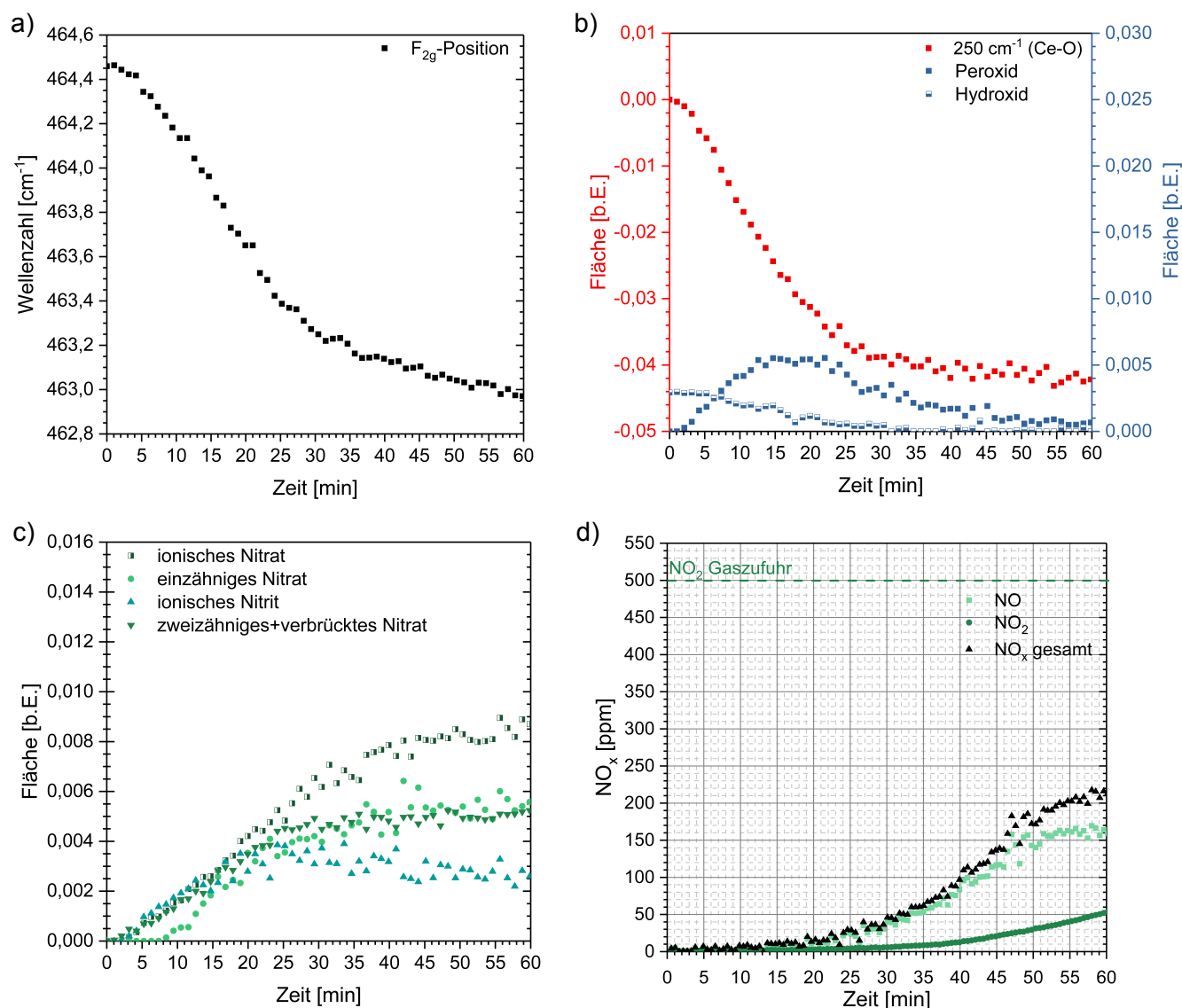
**Abbildung 41:** Schematische Darstellung der während der  $\text{NO}_x$ -Exposition beobachteten Nitrate, Nitrite und Peroxide.

Wie anhand von Abbildung 40c zu sehen ist, wurden einerseits während der  $\text{NO}_2$ -Exposition neue Raman-Signale gebildet. Andererseits wurden Veränderungen in den charakteristischen Ceroxid-Signalen beobachtet. Die Intensität des Peroxid-Signals bei  $830\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 41) stieg innerhalb der ersten 15 Minuten an und nahm anschließend wieder ab. Diese Dynamik der Peroxid-Intensität deutet auf ein dynamisches Verhalten der Oberflächendefekte hin. Zusätzlich konnte ein Intensitätsanstieg des Raman-Signals bei  $595\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}^{\bullet\bullet}$ ) beobachtet werden, was auf eine Zunahme der Volumendefekte hinweist (siehe Abbildung 40c). Die Zunahme der Volumendefekte wird zusätzlich durch die Rot-Verschiebung des  $F_{2g}$ -Signals bestätigt, welche durch die Ausdehnung des Gitters entsteht (siehe Abbildung 42a). Dabei wird die Ausdehnung des Gitters durch Sauerstoffleerstellen im Volumen verursacht. Während der  $\text{NO}_2$ -Exposition begannen die Intensitäten der Oberflächensauerstoff- und Hydroxid-Signale abzunehmen. Nach 35 Minuten konnten keine Hydroxide mehr beobachtet werden (siehe Abbildung 40d), wohingegen das Oberflächensauerstoff-Signal weiterhin sichtbar war (siehe Abbildung 40b).

Um Korrelationen zwischen den charakteristischen Ceroxid-Signalen und den entstehenden Nitrat- und Nitrit-Signalen herauszuarbeiten, wurden die Flächen der Ce-O-, Peroxid-, Hydroxid-, ionischen Nitrat-, ionischen Nitrit- und zweizähnigen/verbrückten Nitrat-Signale sowie die  $F_{2g}$ -Position ermittelt (siehe Abbildung 42a-c). Zur Bestimmung der Nitrat- und Nitrit-Flächen wurde das  $F_{2g}$ -normierte Raman-Spektrum des vorbehandelten Ceroxids von den normierten Raman-Spektren, die während der  $\text{NO}_2$ -Exposition erhalten wurden, abgezogen. Nach der Subtraktion wurden die Signale mit Hilfe einer Voigt-Funktion angepasst (siehe Anhang Abbildung A 19). Die Fläche des Ce-O-Signals bei  $250\text{ cm}^{-1}$  wurde ebenfalls über die Differenzspektren ermittelt, wohingegen die Flächen der Peroxid- und Hydroxid-Signale aus den normierten Spektren erhalten wurden. Gleichzeitig zu den Raman-Spektren wurden die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen in der



Gasabfuhr mittels FT-IR-Gasphasen-Spektroskopie verfolgt (siehe Abbildung 42d). Die gestrichelte Linie in Abbildung 42d zeigt als Referenz die  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der Gaszufuhr.



**Abbildung 42:** Zeitlicher Verlauf der a)  $F_{2g}$ -Position, b) Ce-O-, Peroxid- und Hydroxid-Intensitäten und c) Nitrit- und Nitrat-Intensitäten des oxidativ behandelten Ceroxids während der Exposition mit 500 ppm  $\text{NO}_2/20\% \text{O}_2/\text{N}_2$  bei  $30^\circ\text{C}$ . d) Mittels FT-IR-Gasphasen-Analyse erhaltene NO- und  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen in der Gasabfuhr. Die gestrichelte Linie stellt die  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der Gaszufuhr dar.

Zu Beginn stiegen die Peroxid-Signale während der  $\text{NO}_2$ -Exposition an und erreichten ihr Flächenmaximum von 0,005 nach etwa 15 Minuten (siehe Abbildung 42b). Da Peroxide durch die Sauerstoff-Adsorption an Zwei-Elektronen-Defekten entstehen, lieferten sie Informationen über Oberflächendefekte. Demzufolge resultierte der Anstieg der Peroxid-Fläche während der  $\text{NO}_2$ -Exposition aus einer anfänglichen Bildung von Oberflächendefekten. Nach dem Erreichen des Flächenmaximums wurde eine nahezu konstante Peroxid-Fläche für die nächsten 8 Minuten beobachtet, gefolgt von einer langsamen Abnahme bis auf eine Fläche von nahezu Null. Zusätzlich zu diesen Oberflächen-Defekt-Dynamiken wurde eine Rot-Verschiebung des  $F_{2g}$ -Signals um  $1,5 \text{ cm}^{-1}$  von  $464,5 \text{ cm}^{-1}$  auf  $463,0 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die sich während den vollen 60 Minuten der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung stetig entwickelte. Während der ersten 5 Minuten der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung zeigte das  $F_{2g}$ -Signal nahezu keine Rot-Verschiebung. Dann wurde die Dynamik der  $F_{2g}$ -Mode schneller und verlangsamte sich schließlich wieder nach 30 Minuten. Da eine Rot-Verschiebung durch die Entstehung von Sauerstoff-Leerstellen



im Gitter verursacht wird, sagte diese während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung eine Bildung von Volumendefekten im Ceroxid voraus. Ein ähnliches zeitliches Verhalten wie für die F<sub>2g</sub>-Signalposition, wurde für die Intensität des Ce-O-Signals bei 250 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Demzufolge konnte darauf geschlossen werden, dass die Bildung der Volumendefekte von dem Verbrauch des Oberflächensauerstoffs abhängt. Weiterhin nahm die Hydroxid-Intensität innerhalb der ersten 30 Minuten bis auf Null ab.

Während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung wurden verschiedene Typen von Nitraten und Nitriten gebildet (siehe Abbildung 40c). Innerhalb der ersten 13 Minuten zeigte das ionische Nitrit die höchste Bildungsrate und erreichte nach 25 Minuten eine maximale Fläche von 0,004 (siehe Abbildung 42c). Dann nahm die Fläche bis zum Ende des Experimentes auf 0,0025 ab. Das einzähnige Nitrat wurde während der ersten 8 Minuten nicht beobachtet. Anschließend nahm die Fläche des einzähnigen Nitrats jedoch zu und erreichte bis zum Ende des Experimentes einen Wert von 0,0055. Da die Fläche des einzähnigen Nitrats schnell zunahm, wurde bereits nach 20 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition eine Fläche von 0,004 beobachtet. Im Gegensatz dazu wurden das ionische Nitrat und die zweizähnigen/verbrückten Nitrate schon während der ersten Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition beobachtet. Das ionische Nitrat stieg innerhalb von 35 Minuten auf eine Fläche von 0,0075 an. Dann verlangsamte sich die Zunahme, sodass bis zum Ende des Experimentes das ionische Nitrat eine Fläche von 0,009 aufwies. Für die zweizähnigen/verbrückten Nitrate wurde während der ersten 25 Minuten ein Anstieg auf eine Fläche von 0,0045 beobachtet. Anschließend verlangsamte sich die Zunahme und es wurde ein Wert von 0,005 für die Fläche der zweizähnigen/verbrückten Nitrate nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition erreicht. Keines der Nitrat- oder Nitrit-Spezies wies eine konstante Intensität während des Experimentes auf. Demzufolge war die Ceroxid-Probe nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition nicht gesättigt. Der ähnliche zeitliche Verlauf des Nitrat-/Nitrit-Anstiegs während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung einerseits und der Ce-O-/Hydroxid-Abnahme andererseits suggeriert zudem deren Reaktion miteinander. Weiterer Sauerstoff für die Reaktion konnte schließlich durch das Volumen geliefert werden, wie durch die Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals zu sehen war. Sobald der Verbrauch des Oberflächensauerstoffes abnahm, verlangsamte sich ebenfalls die Rot-Verschiebung der F<sub>2g</sub>-Mode.

Abbildung 42d zeigt die Durchbruch-Kurven des NO und NO<sub>2</sub>. Innerhalb der ersten 20 Minuten konnte nahezu kein NO oder NO<sub>2</sub> in der Gasabfuhr beobachtet werden. Folglich wurde währenddessen nahezu das gesamte NO<sub>2</sub> eingespeichert. Anschließend brach das NO durch und stieg während der 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung auf eine Konzentration von 160 ppm an. Der NO-Durchbruch fiel in etwa mit dem Maximum der Nitrit-Intensität (1292 cm<sup>-1</sup>) zusammen und deutet somit darauf hin, dass während der NO<sub>2</sub>-Exposition NO gebildet und direkt als Nitrit eingespeichert wurde. Demzufolge fing das NO an durchzubrechen, sobald die Adsorptionsstellen für das Nitrit gesättigt waren. Der Durchbruch des NO<sub>2</sub> begann nach 35 Minuten und stieg bis zum Ende des Experimentes auf eine Konzentration von 60 ppm an. Da die NO<sub>x</sub>-Konzentration in der Gasabfuhr nicht die NO<sub>2</sub>-Konzentration der Gaszufuhr erreichte, war die Ceroxid-Probe selbst nach 60 Minuten NO<sub>2</sub>-Exposition nicht gesättigt. Nach einer Stunde der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung wurde eine NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität von 0,32 mmol/g ermittelt.

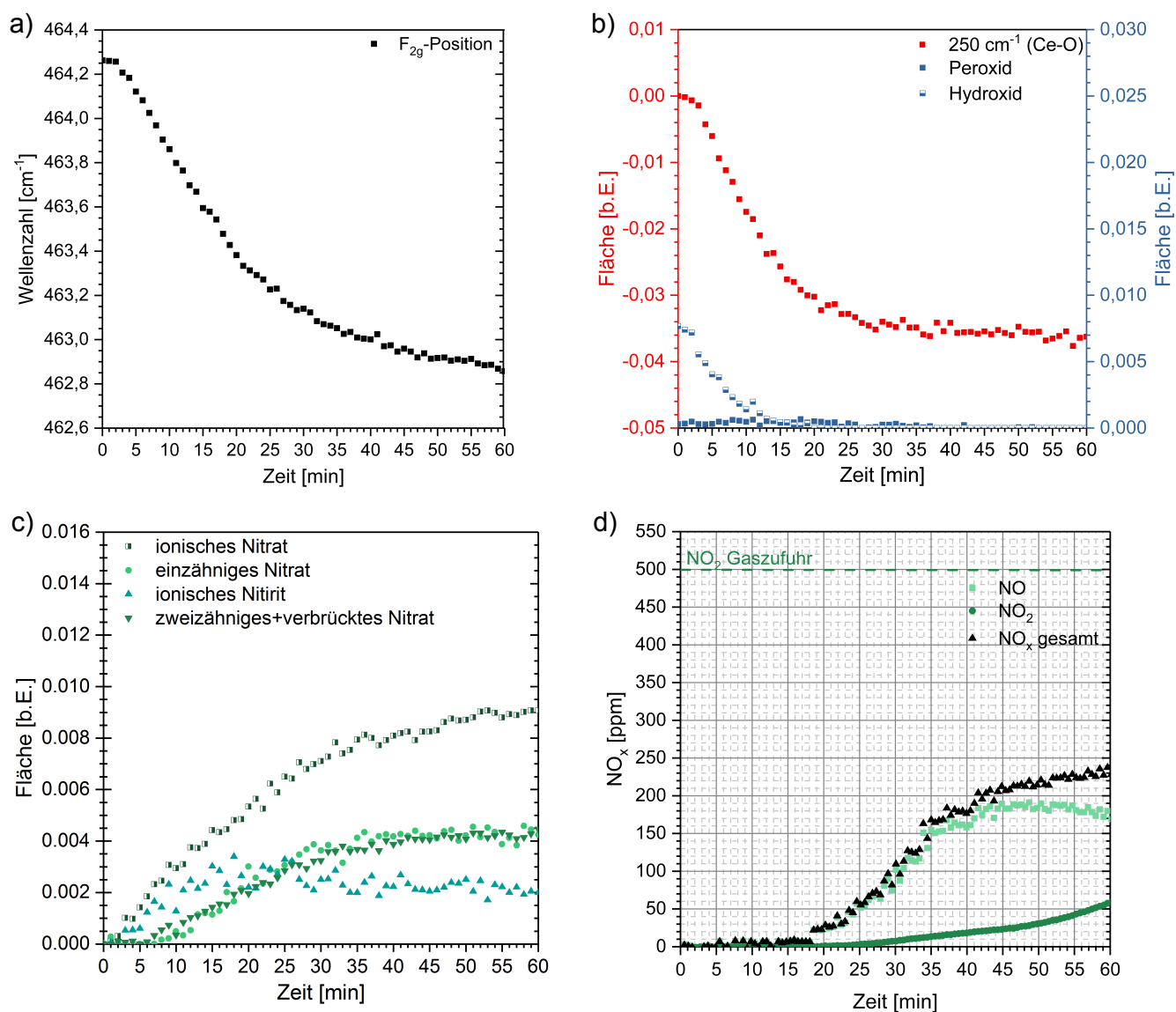
---

### 7.2.2 NO<sub>2</sub>-Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in reduktiv behandeltes Ceroxid

---

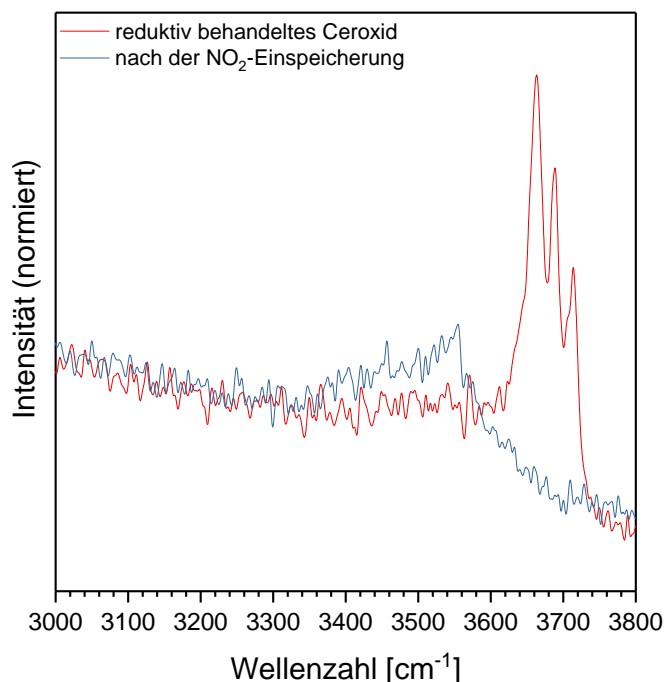
Abbildung 43a-c zeigt den zeitlichen Verlauf der charakteristischen Ceroxid-, Nitrat- und Nitrit-Signale des reduktiv behandelten Ceroxids während der NO<sub>2</sub>-Exposition. In Abbildung 43d ist die NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasabfuhr dargestellt, wobei die gestrichelte Linie die NO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gaszufuhr aufzeigt.

Obwohl das Ceroxid reduziert wurde, bevor es NO<sub>2</sub> ausgesetzt wurde, konnten nahezu keine Peroxide während der Reaktion beobachtet werden. Dabei sollte beachtet werden, dass während der Reduktion mit Wasserstoff Wasser gebildet wurde (siehe Abbildung 44). Dieses adsorbierte an den Sauerstoffleerstellen der Ceroxid-Oberfläche und dissoziierte dann zum Teil zu Hydroxiden<sup>[156]</sup>, was schließlich zu weniger Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche führte. Infolgedessen standen weniger Sauerstoffleerstellen für die Adsorption von molekularem Sauerstoff zur Verfügung, um Peroxide zu bilden. Weiterhin reagierten die Hydroxide während der NO<sub>2</sub>-Exposition mit dem NO<sub>2</sub> und bildeten Nitrate, Sauerstoffleerstellen und Wasser (siehe Gleichung 22). Das Wasser adsorbierte wiederum an der Ceroxid-Oberfläche, was



**Abbildung 43:** Zeitlicher Verlauf der a) F<sub>2g</sub>-Position, b) Ce-O-, Peroxid- und Hydroxid-Intensitäten und c) Nitrit- und Nitrat-Intensitäten des reduktiv behandelten Ceroxids während der Exposition mit 500 ppm NO<sub>2</sub>/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. d) Mittels FT-IR-Gasphasen-Analyse erhaltene NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Gasabfuhr. Die gestrichelte Linie stellt die NO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gaszufuhr dar.

anhand des breiten Signals um  $3500\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen war (siehe Abbildung 44). Nach etwa 20 Minuten wurden keine Hydroxide mehr beobachtet. Das  $\text{F}_{2g}$ -Signal verschob sich um  $-1,4\text{ cm}^{-1}$  von  $464,3$  auf  $462,9\text{ cm}^{-1}$ . Dabei wurde eine Rot-Verschiebung von etwa  $1\text{ cm}^{-1}$  innerhalb der ersten 20 Minuten beobachtet. Ein ähnliches Verhalten konnte für die Intensitätsänderungen des Ce-O-Signals bei  $250\text{ cm}^{-1}$  registriert werden. Die Intensität nahm während der ersten 20 Minuten der  $\text{NO}_2$ -Exposition schnell ab und verlangsamte sich anschließend. Nach etwa 35 Minuten konnte keine weitere Intensitätsabnahme beobachtet werden. Diese Beobachtungen sind wiederum konsistent mit der Annahme, dass die Oberflächensauerstoffe und Hydroxide während der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung verbraucht werden. Anschließend diffundiert Sauerstoff aus dem Volumen an die Oberfläche und es kommt zur Defektbildung im Volumen.



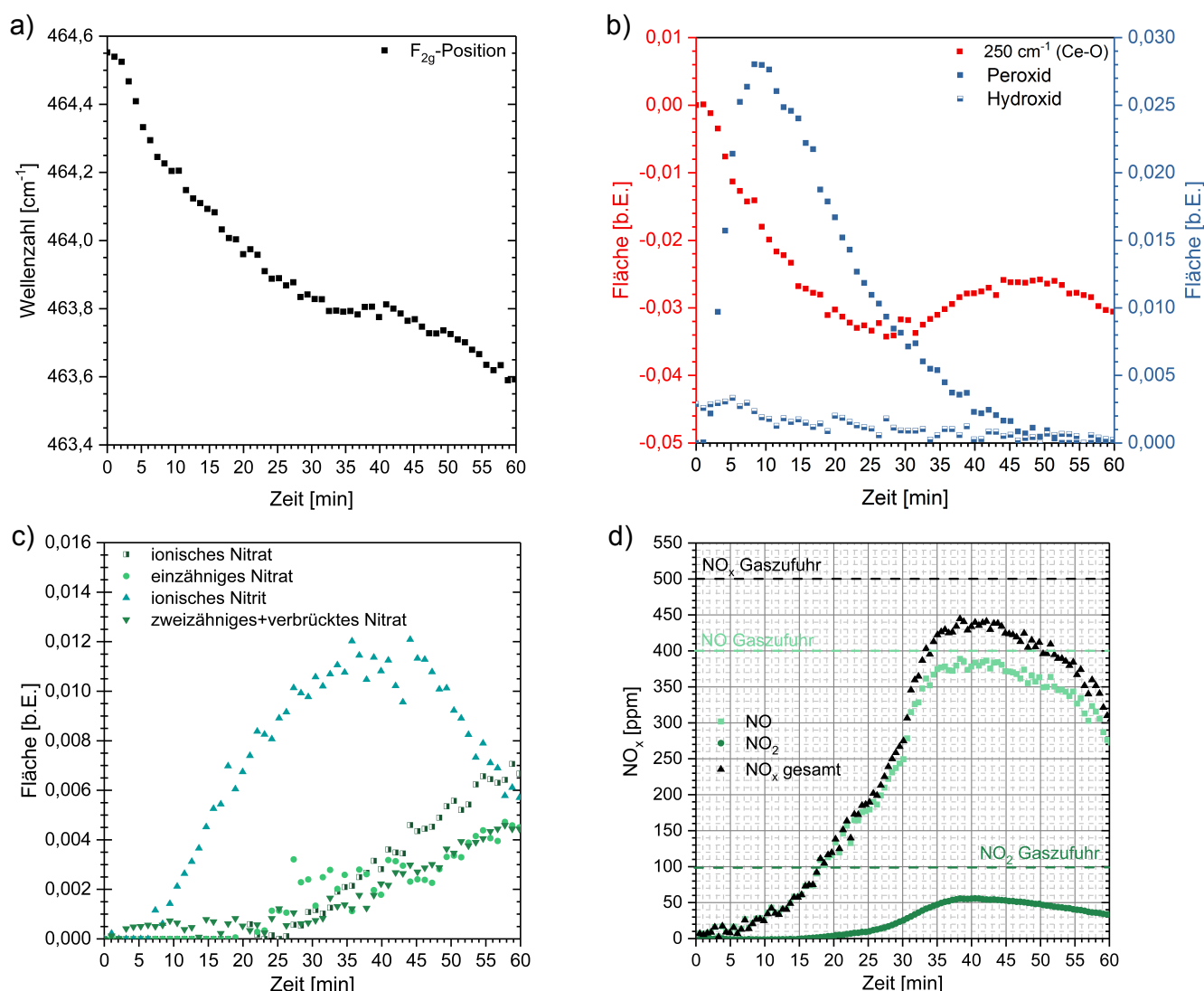
**Abbildung 44:** Raman-Spektrum des reduktiv behandelten Ceroxids nach der Vorbehandlung und nach einer Stunde der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung bei  $30^\circ\text{C}$ . In der Abbildung ist eine vergrößerte Darstellung des Bereiches zwischen  $3000$  und  $3800\text{ cm}^{-1}$  gezeigt.

Auch wenn das Ceroxid vor der  $\text{NO}_2$ -Exposition reduziert wurde, waren die Typen und Mengen an Nitrat- und Nitrit-Spezies ähnlich zu denen auf dem oxidativ behandelten Ceroxid. Folglich hatte die Vorbehandlung nur einen kleinen Einfluss auf die  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung. Zu Beginn der  $\text{NO}_2$ -Exposition wurde die Bildung von ionischem Nitrat und ionischem Nitrit beobachtet. Das ionische Nitrat-Signal stieg innerhalb von 30 Minuten auf eine Fläche von  $0,007$  an. Anschließend verlangsamte sich die Zunahme und das ionische Nitrat erreichte eine Fläche von  $0,009$  nach 60 Minuten der  $\text{NO}_2$ -Exposition. Das ionische Nitrit wies ein Flächenmaximum von  $0,003$  nach 18 Minuten auf. Dann nahm die Fläche des ionischen Nitrits ab, was auf eine Umwandlung der Spezies hindeutete. Bis zum Ende des Experiments sank die Fläche des ionischen Nitrits auf einen Wert von  $0,002$  ab. Die einzähnigen und zweizähnigen/verbrückten Nitrat waren während der ersten 6 Minuten nicht zu beobachten. Dann stiegen die Flächen des einzähnigen und zweizähnigen/verbrückten Nitrats innerhalb 30 Minuten auf einen Wert von  $0,0035$  an. Anschließend nahm ihre Bildungsrate ab und beide Flächen erreichten bis zum Ende des Experimentes einen Wert von  $0,0045$ . Wieder konnte nach 60 Minuten  $\text{NO}_2$ -Exposition keine konstante Nitrat- oder Nitrit-Intensität erreicht werden, was wiederum auf eine nicht vollständige Sättigung des Ceroxids hinweist.

Innerhalb der ersten 18 Minuten konnte nahezu kein  $\text{NO}_x$  in der Gasabfuhr beobachtet werden. Dann brach  $\text{NO}$  durch, gefolgt von  $\text{NO}_2$  nach 30 Minuten. Die  $\text{NO}_2$ -Konzentration der Gaszufuhr konnte jedoch auch nach 60 Minuten der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung nicht erreicht werden, sodass nicht die maximale  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität erhalten wurde. Wie auch

bei der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid fiel der Durchbruch des NO näherungsweise mit dem Maximum des ionischen Nitrits zusammen. Dies deutet wiederum eine Sättigung der Nitrit-Adsorptionsstellen an. Die  $\text{NO}$ -Konzentration in der Gasabfuhr zeigte nach etwa 45-50 Minuten ein Maximum und nahm anschließend langsam ab. Währenddessen stieg der Gradient der  $\text{NO}_2$ -Durchbruchkurve sukzessiv an. Infolgedessen nahm die Reoxidation der Ceroxid-Oberfläche ab und somit auch die Umwandlung von  $\text{NO}_2$  zu NO (siehe Gleichung 23). Wie anhand eines weiteren Experimentes mit einer kleineren Menge an Ceroxid (76 mg) gezeigt werden konnte, folgte nach der Abnahme der  $\text{NO}$ -Durchbruchkurve ein schneller Anstieg der  $\text{NO}_2$ -Konzentration bis zu einer Konzentration, die der  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der Gaszufuhr entsprach (siehe Kapitel 5, Abbildung 26b). Daraus konnte geschlossen werden, dass die untersuchte Probe nicht mehr viel  $\text{NO}_x$  eingespeichert hätte und sich somit nahe der  $\text{NO}_x$ -Sättigung befand. Nach einer Stunde der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung wurde eine  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität von 0,28 mmol/g erhalten.

### 7.2.3 $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in oxidativ behandeltes Ceroxid



**Abbildung 45:** Zeitlicher Verlauf der a)  $F_{2g}$ -Position, b) Ce-O-, Peroxid- und Hydroxid-Intensitäten und c) Nitrit- und Nitrat-Intensitäten des oxidativ behandelten Ceroxids während der Exposition mit 100 ppm  $\text{NO}_2$ /400 ppm  $\text{NO}$ /20%  $\text{O}_2/\text{N}_2$  bei 30°C. d) Mittels FT-IR-Gasphasen-Analyse erhaltene NO- und  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen in der Gasabfuhr. Die gestrichelten Linien stellen die NO-,  $\text{NO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen in der Gaszufuhr dar.

---

Abbildung 45a-c zeigt den zeitlichen Verlauf der charakteristischen Ceroxid-, Nitrat- und Nitrit-Signale während der NO- und NO<sub>2</sub>-Exposition, nachdem das Ceroxid oxidativ behandelt wurde. Weiterhin sind in Abbildung 45d die NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasabfuhr dargestellt. Die gestrichelten Linien geben die NO-, NO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Konzentration in der Gaszufuhr wieder.

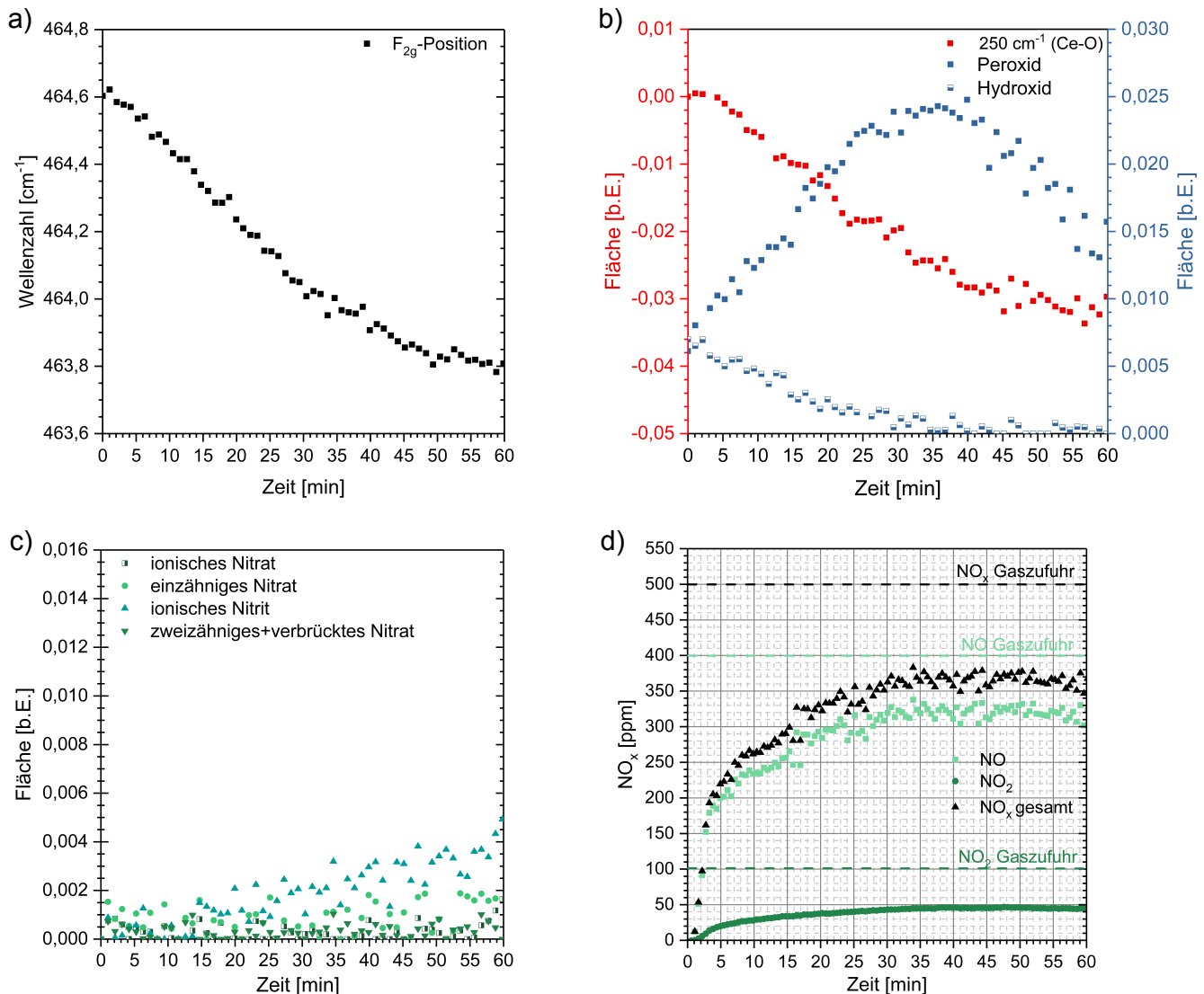
Zu Beginn der NO<sub>x</sub>-Exposition entstanden zunächst Peroxide. Die Fläche der Peroxide nahm dabei innerhalb von 10 Minuten auf einen Wert von 0,028 zu. Anschließend sank die Signalintensität wieder ab und nach 55 Minuten waren keine Peroxide mehr zu beobachten. Die Dynamik der Peroxide wies dabei auf eine schnelle Reduktion und darauffolgende Reoxidation der Ceroxid-Oberfläche hin. Die Ce-O-Signalintensität bei 250 cm<sup>-1</sup> hingegen nahm anfänglich ab, stieg jedoch intermediär nach 30 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition an, um anschließend nach 50 Minuten wieder abzunehmen. Aus der zwischenzeitlichen Zunahme der Ce-O-Signalintensität kann demzufolge geschlossen werden, dass intermediär neuer Oberflächensauerstoff gebildet wurde und anschließend wieder mit NO<sub>x</sub> reagierte, wodurch es zu einer erneuten Abnahme der Ce-O-Signalintensität kam. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich während der NO<sub>x</sub>-Exposition um 1 cm<sup>-1</sup> zu kleineren Wellenzahlen. Dabei fiel auf, dass zwischenzeitlich die Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals anhielt. Das Anhalten der Rot-Verschiebung fiel in etwa mit dem Intensitätsanstieg des Ce-O-Signals zusammen. Diese Beobachtung kann wie folgt erklärt werden: Der Intensitätsanstieg bei 250 cm<sup>-1</sup> deutet auf eine Bildung von neuem Oberflächensauerstoff hin. Auf Grund dessen hielt die Diffusion des Volumensauerstoffes zur Oberfläche an. Dies führte wiederum dazu, dass zwischenzeitlich ein konstanter Wert für die F<sub>2g</sub>-Position beobachtet wurde. Sobald der Anstieg der Ce-O-Intensität beendet war, setzte die Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals wieder ein. Die Hydroxide zeigten während der ersten 5 Minuten keine Veränderungen in der Intensität, nahmen jedoch dann langsam die nächsten 55 Minuten auf einen Wert von 0 ab. Aus der Tatsache, dass die Hydroxid-Intensität langsamer als die Ce-O-Intensität abnahm, kann schließlich gefolgert werden, dass NO<sub>x</sub> bevorzugt mit Oberflächensauerstoff reagiert.

Wie anhand von Abbildung 45c zu sehen ist, wurden während der ersten 6 Minuten lediglich schwache Signale der zweizähnigen/verbrückten Nitrate beobachtet. Dabei erreichten diese innerhalb der ersten drei Minuten eine Fläche von 0,0005. Danach konnten für die nächsten 22 Minuten nahezu keine Intensitätsänderungen beobachtet werden. Nach 25 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition war schließlich eine erneute Zunahme der zweizähnigen/verbrückten Nitrat-Intensitäten zu erkennen. Am Ende des Versuches erreichten die zweizähnigen/verbrückten Nitrate eine Fläche von 0,0045. Das ionische Nitrit hingegen erschien erst nach 6 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition und erreichte nach etwa 35 Minuten eine maximale Fläche von 0,0115. Dann wurde die nächsten zehn Minuten eine nahezu konstante Intensität beobachtet, welche anschließend bis zum Ende des Experimentes auf eine Fläche von 0,006 abnahm. Das ionische und einzähnige Nitrat erschienen nach 25 Minuten. Zu diesem Zeitpunkt konnte auch ein Anstieg der zweizähnigen/verbrückten Nitrate beobachtet werden. Während das einzähnige Nitrat nach 60 Minuten eine Fläche von 0,0045 erreichte, stieg das ionische Nitrat auf eine Fläche von 0,0075 an. Keine Nitrat- oder Nitrit-Spezies erreichte während der NO<sub>x</sub>-Exposition eine konstante Intensität.

In der Gasabfuhr der Reaktionszelle wurde die ersten 8 Minuten fast kein NO<sub>x</sub> beobachtet. Daraufhin stieg die NO-Konzentration die nächsten 30 Minuten an und erreichte ein Konzentrationsmaximum von 390 ppm. Nach 45 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition nahm die NO-Konzentration jedoch wieder ab. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der NO<sub>2</sub>-Konzentration beobachtet. Das NO<sub>2</sub> brach nach 20 Minuten durch und nahm während den nächsten 20 Minuten auf eine Konzentration von 60 ppm zu. Nach 45 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition konnte dann ebenfalls eine Abnahme der NO<sub>2</sub>-Konzentration beobachtet werden. Die Abnahme der NO<sub>x</sub>-Konzentration in der Gasabfuhr fiel in etwa mit der Abnahme der ionischen Nitrit-Intensität zusammen. Dies deutet darauf hin, dass, nachdem eine kritische Nitrit-Konzentration erreicht wurde, das ionische Nitrit mit NO<sub>x</sub> aus der Gasphase reagierte, um schließlich Nitrate zu bilden. Dies führte dann zu einer Abnahme der NO<sub>x</sub>-Konzentration und der ionischen Nitrit-Intensität. Zu beachten ist, dass die NO<sub>x</sub>-Konzentration in der Gasabfuhr nicht die NO<sub>x</sub>-Konzentration in der Gaszufuhr erreichte und somit das Ceroxid nach 60 Minuten der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung nicht gesättigt war. Nach einer Stunde der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung wurde eine NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität von 0,24 mmol/g erhalten.

## 7.2.4 NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in reduktiv behandeltes Ceroxid

Abbildung 46a-c zeigt den zeitlichen Verlauf der charakteristischen Ceroxid-, Nitrat- und Nitrit-Signale nach der reduktiven Behandlung und während der NO- und NO<sub>2</sub>-Exposition. In Abbildung 46d ist die NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasabfuhr gezeigt. Die gestrichelten Linien stellen die NO-, NO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Konzentration in der Gaszufuhr dar.



**Abbildung 46:** Zeitlicher Verlauf der a) F<sub>2g</sub>-Position, b) Ce-O-, Peroxid- und Hydroxid-Intensitäten und c) Nitrit- und Nitrat-Intensitäten des reduktiv behandelten Ceroxids während der Exposition mit 100 ppm NO<sub>2</sub>/400 ppm NO/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. d) Mittels FT-IR-Gasphasen-Analyse erhaltene NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Gasabfuhr. Die gestrichelten Linien stellen die NO-, NO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Konzentrationen in der Gaszufuhr dar.

Die Peroxid-Intensität nahm innerhalb der ersten 35 Minuten zu und erreichte eine maximale Fläche von 0,024. Dann fiel die Fläche bis zum Ende des Experimentes auf einen Wert von 0,014 ab, was jedoch weiterhin höher als die Anfangsfläche von 0,006 war. Demzufolge beschrieb der zeitliche Verlauf der Peroxid-Intensität abermals eine anfängliche Bildung von Oberflächendefekten, die anschließend teilweise wieder ausheilten. Während der NO<sub>x</sub>-Exposition nahm zudem die Ce-O-Intensität stetig ab. Die Abnahme verlangsamte sich jedoch nach etwa 45 Minuten. Die Rotverschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals wies einen ähnlichen zeitlichen Verlauf wie die Ce-O-Intensität auf, was auf eine Korrelation zwischen Volumen- und Oberflächendefekten hindeutet. Während sich das F<sub>2g</sub>-Signal in den 60 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition insgesamt um -0,8 cm<sup>-1</sup> verschob, verlangsamte sich die Rot-Verschiebung nach etwa 45 Minuten, sodass in den letzten 15 Minuten

lediglich eine Verschiebung von  $-0,05\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurde. Weiterhin wurde eine Abnahme der Hydroxid-Intensität beobachtet. Die Hydroxide erreichten nach etwa 35 Minuten der  $\text{NO}_x$ -Exposition eine Fläche von 0.

Die reduktive Behandlung führte während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung zu einer signifikant langsameren Bildung der Nitrate und Nitrite (siehe Abbildung 46c). Auch nach 60 Minuten wurden nahezu keine Nitrate beobachtet. Lediglich das ionische Nitrit zeigte eine signifikante Zunahme. Dabei erschien das ionische Nitrit-Signal nach etwa 10 Minuten und stieg anschließend nach 60 Minuten auf eine Fläche von etwa 0,004 an. Wie anhand von Abbildung 46d zu sehen ist, führte die geringe Bildungsrate der ionischen Nitrite zu einem NO-Durchbruch innerhalb der ersten Minuten der  $\text{NO}_x$ -Exposition. Dabei konnte bereits nach 5 Minuten eine  $\text{NO}_x$ -Konzentration von 220 ppm in der Gasabfuhr beobachtet werden. Anschließend verlangsamte sich der Anstieg. Nach 35 Minuten der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung wurde eine Konzentration von 370 ppm beobachtet. Bis zum Ende des Experiments zeigte die  $\text{NO}_x$ -Konzentration keine weitere Zunahme mehr. Da nach 60 Minuten der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung die  $\text{NO}_x$ -Konzentration aus der Gaszufuhr nicht erreicht wurde, war die Ceroxid-Probe nicht gesättigt. Nach einer Stunde der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung wurde eine  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität von 0,15 mmol/g erhalten.

---

### 7.2.5 $\text{NO}_2$ - und NO-Einspeicherung ohne Sauerstoff bei $30^\circ\text{C}$ in oxidativ behandeltes Ceroxid

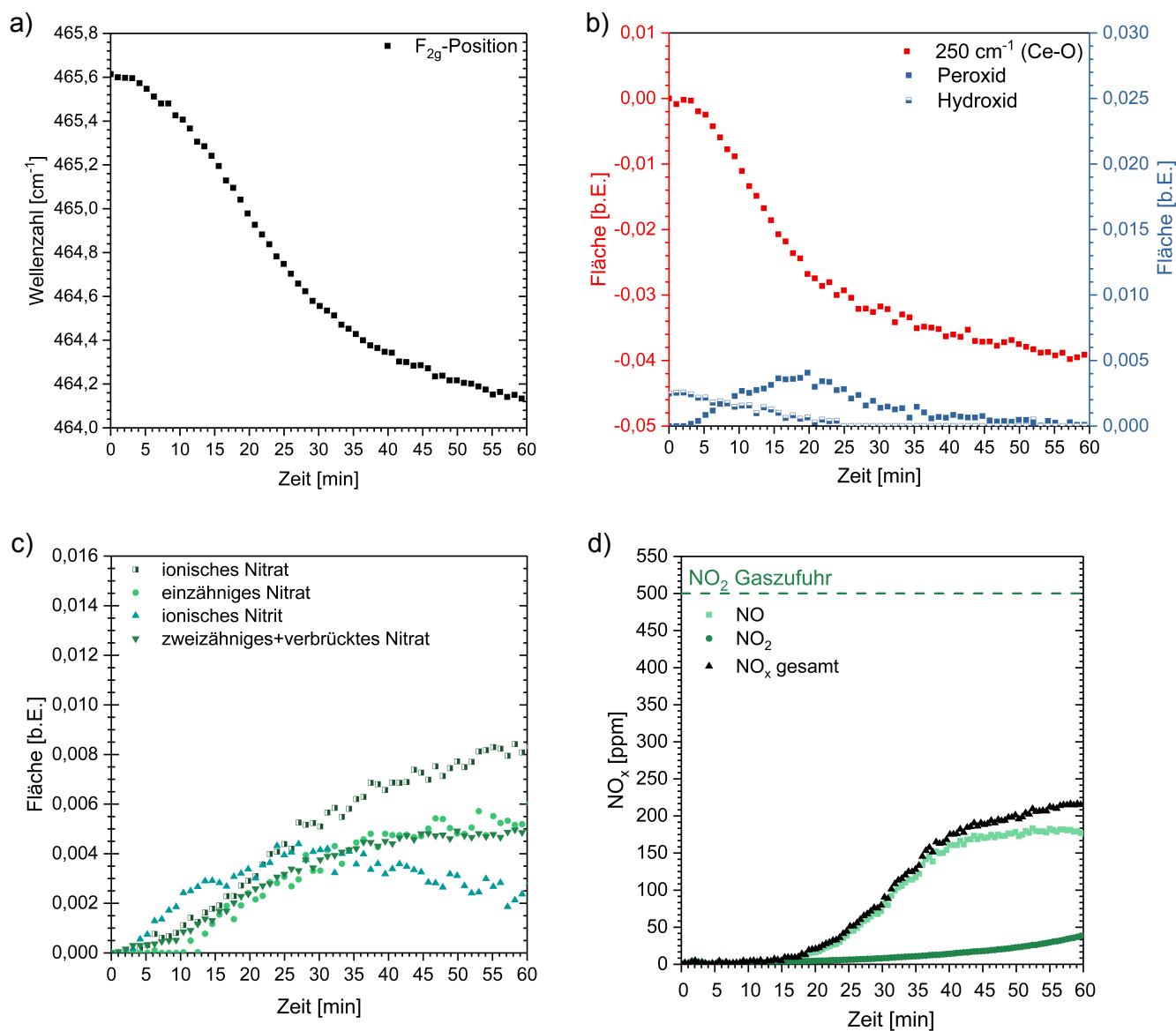
---

Um den Einfluss des Gasphasen-Sauerstoffs herauszuarbeiten, wurden die NO- und  $\text{NO}_2$ -Einspeicherexperimente nach oxidativer Vorbehandlung ebenfalls in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Qualitativ unterscheidet sich das Verhalten der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung ohne Sauerstoff (siehe Abbildung 47) kaum von der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung mit Sauerstoff (siehe Abbildung 42). Nichtsdestotrotz wurden einige Unterschiede beobachtet. Die Intensität des ionischen Nitrits stieg schneller an, sodass es offensichtlicher war, dass das ionische Nitrit zuerst gebildet wurde. Das ionische Nitrit erreichte wieder nach etwa 25 Minuten der  $\text{NO}_2$ -Exposition eine maximale Fläche und nahm anschließend ab. Nach einer Stunde der  $\text{NO}_2$ -Exposition wurde eine  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität von 0,36 mmol/g ermittelt. Zu beachten ist jedoch, dass auch in diesem Experiment die Ceroxid-Probe nach 60 Minuten der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung nicht gesättigt war. Da bei der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung ohne Sauerstoff keine fundamentalen Unterschiede zum zeitlichen Verlauf der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung mit Sauerstoff beobachtet wurden und die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität eine ähnliche Größe aufwies, scheint der Gasphasen-Sauerstoff keine wichtige Rolle bei der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung unter den hier verwendeten Bedingungen zu spielen.

Das NO-Einspeicherexperiment ohne Sauerstoff wurde über 3 Stunden durchgeführt, um sicher zu gehen, dass keine größeren Veränderungen nach den 60 Minuten der NO-Exposition stattfanden. Abbildung 48a-c zeigt den zeitlichen Verlauf der charakteristischen Ceroxid-, Nitrat- und Nitrit-Signale nach der oxidativen Vorbehandlung und während der NO-Einspeicherung ohne Sauerstoff. Die NO-Konzentration in der Gasabfuhr ist in Abbildung 48d dargestellt. Zum Vergleich ist ebenfalls die NO-Konzentration aus der Gaszufuhr als gestrichelte Linie gezeigt.

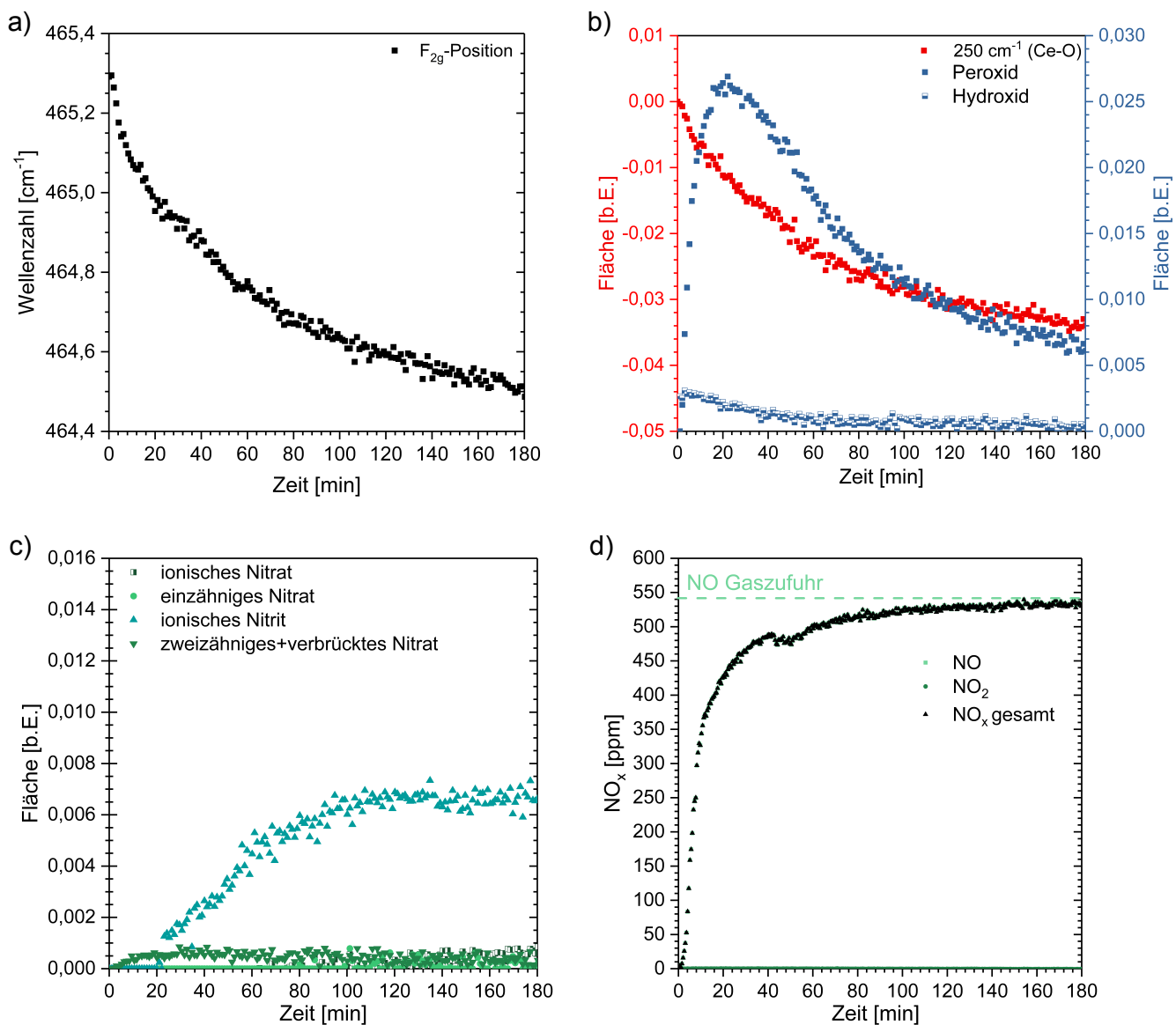
Während der NO-Exposition nahmen die Peroxide innerhalb von 20 Minuten auf eine maximale Fläche von 0,026 zu. Dieser Anstieg ist auf eine Reduktion der Ceroxid-Oberfläche zurückzuführen. Daraufhin nahm das Peroxid-Signal bis zum Ende des Experiments auf eine Fläche von 0,006 ab. Neben der Dynamik der Peroxide wurde ebenfalls eine Abnahme der Hydroxide und des Ce-O-Signals beobachtet, was auf einen Verbrauch der beiden Spezies während der NO-Exposition hindeutet. Die Hydroxide waren jedoch selbst nach 180 Minuten der NO-Einspeicherung zu beobachten und auch die Ce-O-Intensität erreichte keinen konstanten Wert. Das  $\text{F}_{2g}$ -Signal verschob sich insgesamt um  $0,8\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen und erlangte ebenfalls nach 3 Stunden der NO-Einspeicherung keinen konstanten Wert. Der zeitliche Verlauf der  $\text{F}_{2g}$ -Position ähnelte abermals dem zeitlichen Verlauf des Ce-O-Signals.

Von den Nitrat- und Nitrit-Spezies wurde anfangs lediglich eine kleine Menge der zweizähligen/verbrückten Nitrate beobachtet (siehe Abbildung 48c). Das zweizählige/verbrückte Nitrat erreichte nach 30 Minuten der NO-Exposition eine maximale Fläche von etwa 0,0005. Dann nahm die Fläche der zweizähligen/verbrückten Nitrate nach 3h beinahe auf Null ab. Während der ersten 20 Minuten wurden keine weiteren Nitrat- oder Nitrit-Spezies beobachtet. Anschließend trat das ionische Nitrit hervor und stieg während der nächsten 90 Minuten auf eine Fläche von 0,0066 an. In Abwesenheit



**Abbildung 47:** Zeitlicher Verlauf der a) F<sub>2g</sub>-Position, b) Ce-O-, Peroxid- und Hydroxid-Intensitäten und c) Nitrit- und Nitrat-Intensitäten des oxidativ behandelten Ceroxids während der Exposition mit 500 ppm NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. d) Mittels FT-IR-Gasphasen-Analyse erhaltene NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Gasabfuhr. Die gestrichelte Linie stellt die NO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gaszufuhr dar.





**Abbildung 48:** Zeitlicher Verlauf der a) F<sub>2g</sub>-Position, b) Ce-O-, Peroxid- und Hydroxid-Intensitäten und c) Nitrit- und Nitrat-Intensitäten des oxidativ behandelten Ceroxids während der Exposition mit 540 ppm NO/N<sub>2</sub> bei 30°C. d) Mittels FT-IR-Gasphasen-Analyse erhaltene NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Gasabfuhr. Die gestrichelte Linie stellt die NO-Konzentration in der Gaszufuhr dar.

---

von Sauerstoff wurde keine Umwandlung des ionischen Nitrits beobachtet. Demzufolge scheint der Gasphasen-Sauerstoff eine wichtige Rolle bei der Nitrit-Umwandlung zu spielen. Diese Beobachtung ist konsistent mit den Beobachtungen von Symalla *et al.* [147] Das ionische Nitrat erschien nach etwa 90 Minuten der NO-Exposition und stieg bis zum Ende des Experimentes auf eine Fläche von 0,0008 an. Da die zweizähnigen/verbrückten Nitrate langsam abnahmen und keine Abnahme des ionischen Nitrits beobachtet wurde, ist anzunehmen, dass das ionische Nitrat aus einer Umwandlung der zweizähnigen/verbrückten Nitrate resultierte.

Wie in Abbildung 48d gezeigt ist, brach das NO innerhalb der ersten Minuten durch. Nach 20 Minuten der NO-Exposition wurde in der Gasabfuhr eine NO-Konzentration von 420 ppm beobachtet. Dann verlangsamte sich der Anstieg und die NO-Konzentration von 540 ppm aus der Gaszufuhr wurde nach etwa 140 Minuten erreicht. Während des gesamten Experimentes wurde kein NO<sub>2</sub> beobachtet. Nach einer Stunde der NO-Exposition wurde eine NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität von 0,11 mmol/g erreicht, wohingegen nach 3 h der NO-Einspeicherung eine NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität von 0,15 mmol/g erhalten wurde.

---

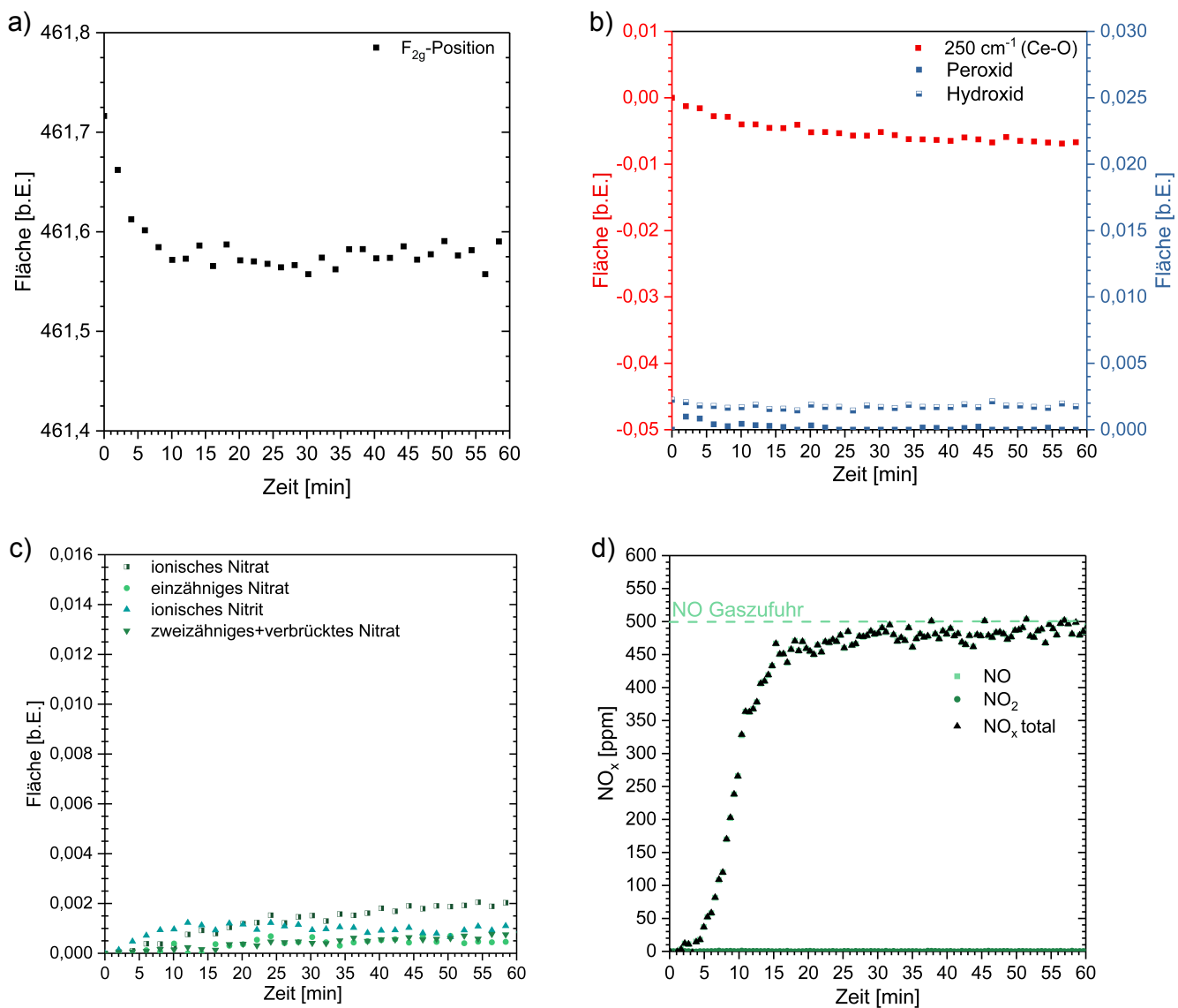
## 7.2.6 NO-Einspeicherung ohne Sauerstoff bei 200°C in oxidativ behandeltes Ceroxid

---

Wang *et al.* und Martínez-Arias *et al.* nahmen an, dass Nitrit mittels Gittersauerstoff aus dem Ceroxid bei Temperaturen über 100°C zu Nitrat umgewandelt wurde. [20, 152] Da keine Umwandlung der Nitrit-Spezies bei 30°C ohne Sauerstoff beobachtet wurde, wurde ebenfalls ein NO-Einspeicherexperiment ohne Sauerstoff bei 200°C durchgeführt. Durch diese Untersuchung sollte herausgefunden werden, ob der Gittersauerstoff des Ceroxids bei höheren Temperaturen an der Reaktion teilnimmt. Die Abbildungen 49a-c zeigen den zeitlichen Verlauf der charakteristischen Ceroxid-, Nitrit- und Nitrat-Signale nach der oxidativen Behandlung und während der NO-Exposition bei 200°C in der Abwesenheit von Gasphasen-Sauerstoff. In Abbildung 49d sind die NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Gasabfuhr dargestellt.

Die Peroxide erreichten eine maximale Fläche von 0,001 nach 2 Minuten der NO-Exposition. Dann nahmen die Peroxide ab und wurden nach etwa 18 Minuten nicht mehr beobachtet. Die Ce-O-Signale nahmen während der NO-Exposition ab, zeigten jedoch eine signifikant geringere Abnahme als bei der NO-Einspeicherung bei 30°C. Die Hydroxide zeigten hingegen keine Veränderungen in der Intensität. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich in den ersten 10 Minuten lediglich um 0,1 cm<sup>-1</sup> rot und wies anschließend keine weiteren Veränderungen in der Position auf. Insgesamt waren die Veränderungen der charakteristischen Ceroxid-Signale während der NO-Exposition bei 200°C deutlich geringer als bei der NO-Exposition bei 30°C. Ein ähnliches Verhalten wurde ebenfalls bei den Nitrat- und Nitrit-Spezies beobachtet, was auf eine geringere Stabilität bei höheren Temperaturen hinweist. Am Anfang wurde ein Anstieg der ionischen Nitrite beobachtet. Diese erreichten nach 12 Minuten eine maximale Fläche von 0,0012. Dann nahm bis zum Ende des Experimentes die Fläche der ionischen Nitrite auf einen Wert von 0,001 ab. Der beobachtete Abfall der ionischen Nitrit-Intensität bei 200°C weist auf eine Umwandlung der ionischen Nitrite zu Nitraten hin. Konsistent mit dieser Annahme konnten ionische, einzähnige und zweizähnige/verbrückte Nitrate während der NO-Exposition ohne Sauerstoff bei 200°C beobachtet werden, welche hingegen bei der NO-Exposition ohne Sauerstoff bei 30°C kaum zu beobachten waren. Da in der Gasphase kein Sauerstoff anwesend war, resultierte die Umwandlung des ionischen Nitrits zu Nitrat aus der Reaktion des ionischen Nitrits mit dem Gittersauerstoff des Ceroxids. Das ionische Nitrat erschien nach 6 Minuten der NO-Exposition und stieg langsam während den 60 Minuten auf eine Fläche von 0,002 an. Das einzähnige und zweizähnige/verbrückte Nitrat wurden nach etwa 16 Minuten beobachtet. Während das einzähnige Nitrat eine konstante Fläche von 0,0005 nach 22 Minuten aufwies, stiegen die zweizähnigen/verbrückten Nitrate auf eine Fläche von 0,0008 während der 60 Minuten der NO-Exposition an.

In den ersten 5 Minuten wurde nahezu kein NO in der Gasabfuhr beobachtet. Daraufhin stieg die NO-Konzentration innerhalb von 25 Minuten auf die NO-Konzentration der Gaszufuhr an. Demzufolge war die Ceroxid-Probe nach etwa 30 Minuten der NO-Exposition ohne Sauerstoff gesättigt. Es wurde für die NO-Einspeicherung bei 200°C ohne Sauerstoff eine NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität von 0,07 mmol/g berechnet. Diese NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität ist um 37% kleiner als der Wert, der für das NO-Einspeicherexperiment bei 30°C ohne Sauerstoff erhalten wurde.



**Abbildung 49:** Zeitlicher Verlauf der a) F<sub>2g</sub>-Position, b) Ce-O-, Peroxid- und Hydroxid-Intensitäten und c) Nitrit- und Nitrat-Intensitäten des oxidativ behandelten Ceroxids während der Exposition mit 500 ppm NO/N<sub>2</sub> bei 200°C. d) Mittels FT-IR-Gasphasen-Analyse erhaltene NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Gasabfuhr. Die gestrichelte Linie stellt die NO-Konzentration in der Gaszufuhr dar.

---

### 7.2.7 Vergleich der NO<sub>2</sub> und NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in Ceroxid

---

Da der Gasphasen-Sauerstoff an Zwei-Elektronen-Defekten adsorbiert und dabei Peroxide bildet, können die Peroxide als ein Indikator für Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche verwendet werden. Demzufolge wurde die Peroxid-Intensität während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung verfolgt. Bei allen Experimenten wurde ein Anstieg und anschließender Abfall der Peroxid-Intensität beobachtet, was somit auf ein dynamisches Verhalten der Oberflächendefekte hinweist. Weiterhin wurde untersucht, ob das Peroxid eine Sauerstoff-Spezies ist, die aktiv an den Reaktionen während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung teilnimmt. Beim Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Nitrat-, Nitrit- und Peroxid-Signale wurde keine Abhängigkeit der Nitrat- und Nitrit-Spezies von den Peroxiden gefunden. Infolgedessen sind die Peroxide lediglich Beobachter und dienen somit nur als Indikator für Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche. Die Annahme, dass die Peroxide nicht an der Reaktion teilnehmen, wird dabei durch die Beobachtungen während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C unterstützt. Während im Verlauf der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition mit Sauerstoff ionisches Nitrit zu Nitrat umgewandelt wurde (siehe Abbildung 45c), wurde bei der NO-Einspeicherung ohne Sauerstoff eine solche Umwandlung nicht beobachtet (siehe Abbildung 48c). Folglich wird für die Nitrit-Umwandlung aktivierter Gasphasen-Sauerstoff benötigt. In beiden Experimenten wurden Peroxide beobachtet. Beide Experimente zeigten jedoch einen ähnlichen zeitlichen Verlauf der Peroxid-Intensitäten. Aus diesem Grund kann das Peroxid als aktivierte Sauerstoff-Spezies für diese Umwandlung des ionischen Nitrits ausgeschlossen werden.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse für die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität, die F<sub>2g</sub>-Verschiebung, die Flächen der Nitrat- und Nitrit-Spezies sowie die Abnahmen der Ce-O- und Hydroxid-Flächen nach einer Stunde der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung aufgelistet. Beim Vergleich der NO<sub>2</sub>-Experimente wurden nur geringe Unterschiede in den Mengen der Nitrat- und Nitrit-Spezies beobachtet. Folglich ist die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung weitestgehend unabhängig von der Vorbehandlung und der Anwesenheit von Sauerstoff. Ein ähnliches Verhalten zeigte sich bei der NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität, die ebenfalls durch die Vorbehandlung kaum beeinflusst wurde. Bei der NO<sub>2</sub>-Exposition mit Sauerstoff wurde nach einer Stunde der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung eine NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität von etwa 0,3 mmol/g erhalten. Die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung ohne Sauerstoff ergab sogar eine geringfügig höhere NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität. Demzufolge wird kein Gasphasen-Sauerstoff für die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung benötigt und NO<sub>2</sub> selbst kann als Sauerstoff-Quelle dienen. Bei den zeitlichen Verläufen der Nitrat- und Nitrit-Spezies hingegen wurden kleine Unterschiede beobachtet. Nach der reduktiven Behandlung erreichte das ionische Nitrit eine maximale Fläche von 0,003, wohingegen nach der oxidativen Vorbehandlung eine maximale Fläche von 0,004 erreicht wurde. Nach einer Stunde der NO<sub>2</sub>-Exposition war die Menge an Nitriten ebenfalls etwas geringer, sodass dies auf eine geringere Bildungsrate der ionischen Nitrite auf defektem Ceroxid hinweist. Gemäß Gleichung 24 adsorbiert das NO<sub>2</sub> direkt auf Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche und bildet dabei Nitrit. Demzufolge sollte eine Reduktion der Ceroxid-Oberfläche zu einer höheren Menge an Nitriten führen. Jedoch wurde in den Experimenten das Gegenteil beobachtet, sodass Gleichung 24 mit Hilfe der Raman-Spektroskopie nicht bestätigt werden konnte. Außerdem wurde am Anfang der Reaktion für das reduktiv behandelte Ceroxid eine höhere Bildungsrate der ionischen Nitrate, sowie eine höhere Menge an Hydroxiden und ein schnellerer Abfall dieser beobachtet. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass das ionische Nitrat durch die Reaktion des NO<sub>2</sub> mit den Hydroxiden gebildet wurde, wobei Wasser entstand. Das Wasser kann entweder an Sauerstoffleerstellen oder an einem Cer-Atom adsorbieren. Bei der Adsorption an einer Sauerstoffleerstelle würde das Wasser dissoziieren, wobei zwei Hydroxide gebildet werden.<sup>[156]</sup> Da jedoch nur eine Abnahme und keine Zunahme der Hydroxid-Intensität beobachtet wurde, wurde das Wasser vermutlich an einem Cer-Atom adsorbiert, welches benachbart zu einer Sauerstoffleerstelle war.<sup>[156]</sup>

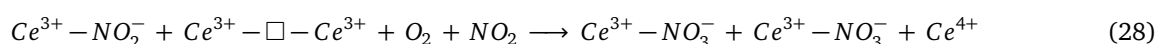
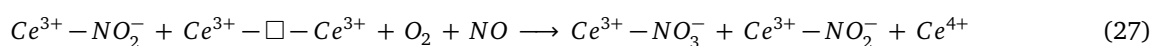
Im Gegensatz zur NO<sub>2</sub>-Einspeicherung waren während der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität und die Menge an Nitrat- und Nitrit-Spezies stark von der Vorbehandlung und der Anwesenheit von Gasphasen-Sauerstoff abhängig. Während eine NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität von 0,24 mmol/g nach einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Exposition für das oxidativ behandelte Ceroxid erhalten wurde, fiel die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität auf 0,15 mmol/g für die reduktiv behandelte Ceroxid-Probe ab. Eine noch geringere NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität von 0,11 mmol/g wurde bei der NO-Exposition ohne Sauerstoff für das

**Tabelle 7:** Flächen der ionischen Nitrat-, ionischen Nitrit-, einzähnigen und zweizähnigen/verbrückten Nitrat-, Ce-O- und Hydroxid-Signale, sowie die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazitäten und F<sub>2g</sub>-Verschiebungen nach 60 Minuten der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in Abhängigkeit der Vorbehandlung und der Anwesenheit oder Abwesenheit von Gasphasen-Sauerstoff.

Experiment	NO <sub>x</sub> - Speicher- kapazität (±0,02) [mmol/g]	F <sub>2g</sub> - Verschiebung (±0,1) [cm <sup>-1</sup> ]	Fläche Hydroxid <sup>a</sup> (±0,0003) [b. E.]	Fläche Ce-O (250 cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> (±0,004) [b. E.]	Fläche ionisches Nitrat (±0,0005) [b. E.]	Fläche zweizähnige/ verbrückte Nitrate (±0,0003) [b. E.]	Fläche einzähniges Nitrat (±0,0001) [b. E.]	Fläche ionisches Nitrit (±0,0001) [b. E.]
Ox. CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,32	-1,5	-0,0030	-0,042	0,0090	0,0050	0,0055	0,0025
Red. CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,28	-1,4	-0,0075	-0,036	0,0090	0,0045	0,0045	0,0020
Ox. CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,24	-1,0	-0,0030	-0,031	0,0075	0,0045	0,0045	0,0060
Red. CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,15	-0,8	-0,0070	-0,032	0,0017	0,0005	0,0017	0,0040
Ox. CeO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,36	-1,5	-0,0025	-0,042	0,0080	0,0050	0,0050	0,0020
Ox. CeO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> -NO, 30°C	0,11	-0,8	-0,0030	-0,024	0,0008	0,0005	0,0000	0,0065
Ox. CeO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> -NO, 200°C	0,07	-0,1	-0,0000	-0,007	0,0020	0,0008	0,0005	0,0010

<sup>a</sup> Zu beachten ist, dass für die Ce-O- und Hydroxid-Fläche aufgrund der Signalabnahme negative Werte erhalten wurden.

oxidativ behandelte Ceroxid erhalten. Demzufolge spielen Gasphasen-Sauerstoff sowie der Gittersauerstoff des Ceroxids eine wichtige Rolle während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung. In Anwesenheit von Gasphasen-Sauerstoff bei 30°C wurde beim oxidativ vorbehandelten Ceroxid in den ersten 25 Minuten vorwiegend das ionische Nitrit beobachtet (siehe Abbildung 45c). Anschließend entstand eine signifikante Menge an Nitraten, woraufhin eine Abnahme des ionischen Nitrits folgte. In Abwesenheit von Gasphasen-Sauerstoff wurden jedoch nur ein Anstieg der ionischen Nitrit-Intensität und nahezu keine Nitrate beobachtet (siehe Abbildung 48c). Daraus kann gefolgert werden, dass die Nitrate vorwiegend durch die Reaktion des ionischen Nitrits mit Gasphasen-Sauerstoff gebildet wurden. Weiterhin fiel der Abfall der Nitrit-Spezies mit der Abnahme der NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Gasabfuhr zusammen (siehe Abbildungen 45c und 45d). Dies deutet auf eine Teilnahme des Gasphasen-NO<sub>x</sub> bei der Reaktion der Nitrit-Umwandlung hin. Daher wurden zwei neue Reaktionswege für die Nitrit-Umwandlung während der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition mit Sauerstoff bei 30°C postuliert:



Wang *et al.* und Martínez-Arias *et al.* postulierten eine Umwandlung der Nitrit-Spezies zu Nitrat mittels Gittersauerstoff aus dem Ceroxid bei Temperaturen über 100°C (siehe Gleichung 25).<sup>[20, 152]</sup> Eine solche Umwandlung des Nitrits wurde bei 30°C nicht beobachtet (siehe Abbildung 48), jedoch bei 200°C (siehe Abbildung 49). Folglich muss für die Reaktion des Nitrits mit Gittersauerstoff eine Aktivierungsenergie überwunden werden.

Die reduktive Behandlung des Ceroxids vor der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition führte zu einer geringeren Bildungsrate des ionischen Nitrits (siehe Abbildung 46c). Auch wenn Gasphasen-Sauerstoff während der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition zugegen war, konnte dieser nicht die Ceroxid-Oberfläche effektiv reoxidieren. Da für die NO-Einspeicherung Oberflächensauerstoff benötigt wird (siehe Gleichung 17), nahm die Bildungsrate des Nitrits ab. Demzufolge wurde nach der reduktiven Behandlung, gefolgt von einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Exposition, hauptsächlich ionisches Nitrit beobachtet, da die kritische Konzentration des ionischen Nitrits für die Umwandlung zu Nitraten bis zum Ende des Experimentes nicht erreicht wurde. Die beobachtete Abhängigkeit der NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität bei der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung von der Vorbehandlung, sowie die höhere NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität bei der NO<sub>2</sub>-Exposition ist konsistent mit den Beobachtungen von Theis und Lambert.<sup>[11]</sup>

Bevor die Proben NO<sub>x</sub> ausgesetzt wurden, wurden auf allen Proben Hydroxide beobachtet. Während der NO<sub>x</sub>-Exposition nahm die Hydroxid-Intensität bei allen Experimenten außer bei der NO-Exposition bei 200°C auf Null ab. Folglich werden die Hydroxide gemäß den Reaktionsgleichungen 18 und 22 verbraucht. Da die Abnahme der Hydroxid-Intensität während der NO<sub>2</sub>-Exposition schneller war, reagierten die Hydroxide bevorzugt mit NO<sub>2</sub>, um Nitrate zu bilden. Auch wenn die Menge an Hydroxiden nach der reduktiven Behandlung höher war (siehe Tabelle 7), war die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität niedriger. Folglich tragen die Reaktionen nach Gleichung 18 und 22 nur in geringem Maße zur NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität bei. Daraus resultiert, dass die Hydroxide vernachlässigbare Reaktanten bei der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung sind.

Weiterhin wurde für alle Proben eine Abnahme der Ce-O-Intensität beobachtet. Infolgedessen wurde der Oberflächensauerstoff während der NO<sub>x</sub>-Exposition gemäß Reaktionsgleichungen 17 und 21 verbraucht. Außerdem war die Abnahme der Ce-O-Intensität umso größer, je höher die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität war. Daraus kann geschlossen werden, dass der Oberflächensauerstoff wichtig für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung sind. Für die NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung nach oxidativer und reduktiver Behandlung wurde eine vergleichbare Abnahme des Ce-O-Signals beobachtet, obwohl für beide Experimente unterschiedliche NO<sub>x</sub>-Speicherkapazitäten erhalten wurden. Dieses Verhalten kann wie folgt erklärt werden: Wie in Abbildung 45b zu sehen ist, wurde ein zwischenzeitlicher Anstieg der Ce-O-Intensität bei der oxidativ behandelten Ceroxid-Probe gemessen, sodass während der Reaktion intermediär neuer Oberflächensauerstoff gebildet wurde. Während die gesamte beobachtete Abnahme des Ce-O-Signals nach 60 Minuten der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition für die oxidativ behandelte Probe geringer als für die reduktiv behandelte Probe war, war der gesamte Verbrauch an Oberflächensauerstoff für die oxidativ behandelte Probe auf Grund der intermediären Bildung von neuem Oberflächensauerstoff höher.

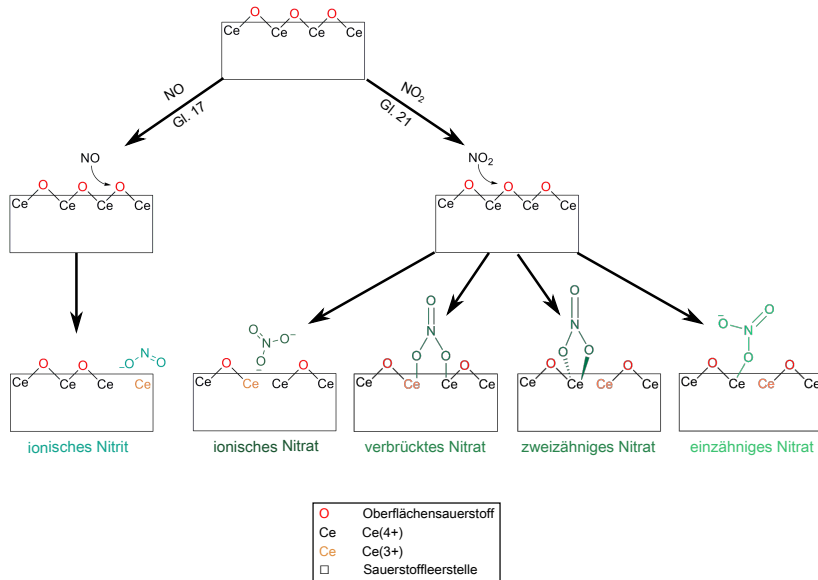
Während der  $\text{NO}_x$ -Exposition verschob sich das  $\text{F}_{2g}$ -Signal zu niedrigeren Wellenzahlen, was auf eine Reduktion des Ceroxid-Volumens hinweist (siehe Tabelle 7). Weiterhin zeigte die Rot-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals während der  $\text{NO}_x$ -Exposition bei  $30^\circ\text{C}$  einen ähnlichen zeitlichen Verlauf wie die Abnahme der Ce-O-Intensität bei  $250\text{ cm}^{-1}$ . Eine Ausnahme stellte nur die  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung nach der oxidativen Vorbehandlung dar. Während bei diesem Experiment ein intermediärer Anstieg des Ce-O-Signals bei  $250\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurde, pausierte die Rot-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals und hielt so lange an, so lange das Ce-O-Signal an Intensität zunahm (siehe Abbildung 45a und 45b). Basierend auf diesen Beobachtungen wurde darauf geschlossen, dass der Volumensauerstoff aus dem Ceroxid an die Oberfläche diffundierte. Dementsprechend wurde die Bildung von Sauerstoffleerstellen im Volumen nur beobachtet, so lange Oberflächensauerstoff verbraucht wurde. Sobald neuer Oberflächensauerstoff mittels Gasphasen-Sauerstoff gebildet wurde, hielt die Diffusion des Volumensauerstoffes an. Folglich korrelierte die Bildung der Sauerstoffleerstellen im Volumen mit dem Verbrauch des Oberflächensauerstoffs. Außerdem wurde eine Korrelation zwischen der  $\text{F}_{2g}$ -Verschiebung und der  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität beobachtet. Je höher die Menge an eingespeichertem  $\text{NO}_x$  war, umso größer war die beobachtete Rot-Verschiebung (siehe Tabelle 7) und wie bereits vorher erwähnt, der Verbrauch an Oberflächensauerstoff. Diese Beobachtung ist wiederum konsistent mit der Beobachtung, dass die  $\text{F}_{2g}$ -Rotverschiebung mit der Abnahme der Ce-O-Intensität korreliert. Infolgedessen wurde das meiste an  $\text{NO}_x$  durch eine Reaktion mit dem Oberflächensauerstoff eingespeichert und die Reaktionsgleichungen 17 und 21 repräsentieren die vorherrschenden Reaktionswege.

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie konnten somit während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung die in Abbildung 50 gezeigten Reaktionen detektiert werden. Bei der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung fanden Reaktionen am Oberflächensauerstoff (Ce-O) (siehe Abbildung 50a), an den Hydroxiden (Ce-OH) (siehe Abbildung 50b) und an den Sauerstoffleerstellen (Ce-□) (siehe Abbildung 50c) des Ceroxids statt. Sowohl NO (siehe Gleichung 17) als auch  $\text{NO}_2$  (siehe Gleichung 21) reagierten mit dem Oberflächensauerstoff des Ceroxids (siehe Abbildung 50a), wobei ein  $\text{Ce}(4+)$  zu  $\text{Ce}(3+)$  reduziert wurde. Während in der Raman-Spektroskopie bei der Reaktion des NO mit Oberflächensauerstoff lediglich ionisches Nitrit beobachtet wurde, führte die Reaktion des  $\text{NO}_2$  mit Oberflächensauerstoff zu ionischem, verbrücktem, zweizähnigem und einzähnigem Nitrat. Außerdem reagierten NO und  $\text{NO}_2$  ebenfalls mit den Hydroxiden auf dem Ceroxid (siehe Abbildung 50b) und bildeten jeweils ionisches Nitrit (siehe Gleichung 18) oder ionisches Nitrat (siehe Gleichung 22) und Wasser. Gleichzeitig wurde ein  $\text{Ce}(4+)$  zu  $\text{Ce}(3+)$  reduziert. Das Wasser adsorbierte dann an einem Ceratom, das benachbart zu einer Sauerstoffleerstelle war, wobei ein Wasserstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem benachbartem Sauerstoff ausbildete.<sup>[156]</sup> An den Sauerstoffleerstellen des Ceroxids wurde hingegen lediglich eine Reaktion mit  $\text{NO}_2$  und nicht mit NO beobachtet (siehe Abbildung 50c). Die Sauerstoffleerstelle wurde durch das  $\text{NO}_2$  aufgefüllt und  $\text{NO}_2$  zu NO reduziert (siehe Gleichung 23). Das NO konnte anschließend z.B. mit einem Oberflächensauerstoff des Ceroxids reagieren und ionisches Nitrit bilden. Weiterhin konnte an der Sauerstoffleerstelle Gasphasen-Sauerstoff adsorbieren (siehe Gleichung 29). Die Adsorption des Gasphasen-Sauerstoffs resultierte dann in der Oxidation von zwei  $\text{Ce}(4+)$ -Atomen zu  $\text{Ce}(3+)$  und der Bildung von Peroxid (siehe Abbildung 50c). Neben der Adsorption von  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  aus der Gasphase wurde zudem die Diffusion von Sauerstoffionen aus dem Volumen ( $\text{F}_{2g}$ -Verschiebung) an die Oberfläche beobachtet, wodurch die Sauerstoffleerstelle an der Oberfläche ausgeheilt wurde und im Volumen des Ceroxids eine Sauerstoffleerstelle ( $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) entstand (siehe Abbildung 50c).

Die Raman-Spektroskopie lieferte außerdem einen Hinweis darauf, dass das ionische Nitrit zu Nitrat umgewandelt wurde. Für die Nitrit-Umwandlung kommen je nach Reaktionsbedingungen verschiedene Reaktionen in Frage (siehe Abbildung 50d). Bei der Gegenwart von  $\text{NO}_2$  wurde das Nitrit durch  $\text{NO}_2$  zu z.B. ionischem Nitrat umgewandelt, wobei das  $\text{NO}_2$  zu NO reduziert wurde (siehe Gleichung 26). War hingegen vorwiegend NO und nur wenig  $\text{NO}_2$  in der Gasphase zugegen, fand die Nitrit-Umwandlung vermutlich durch eine Aktivierung von Gasphasen-Sauerstoff statt, wobei ebenfalls vermehrt NO und  $\text{NO}_2$  in Form von ionischem Nitriten (siehe Gleichung 27) oder z. B. ionischem Nitraten (siehe Gleichung 28) eingespeichert wurde. Bei erhöhten Temperaturen ( $>100^\circ\text{C}$ ) konnte hingegen die Nitrit-Umwandlung ebenfalls durch den Gittersauerstoff des Ceroxids erfolgen (siehe Gleichung 25). Dabei wurde im Ceroxid eine Sauerstoffleerstelle gebildet und das Ceroxid somit reduziert.

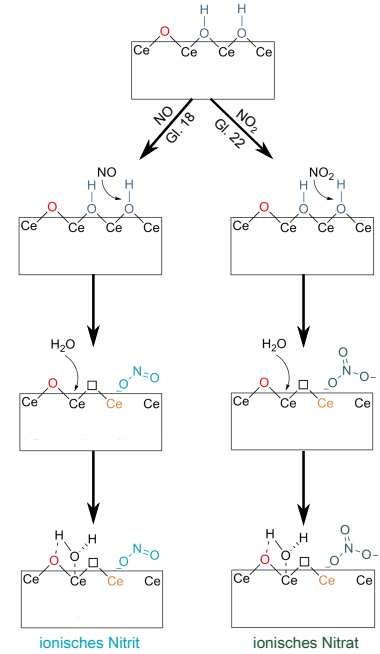
a)

Reaktionen an Oberflächensauerstoff Ce-O



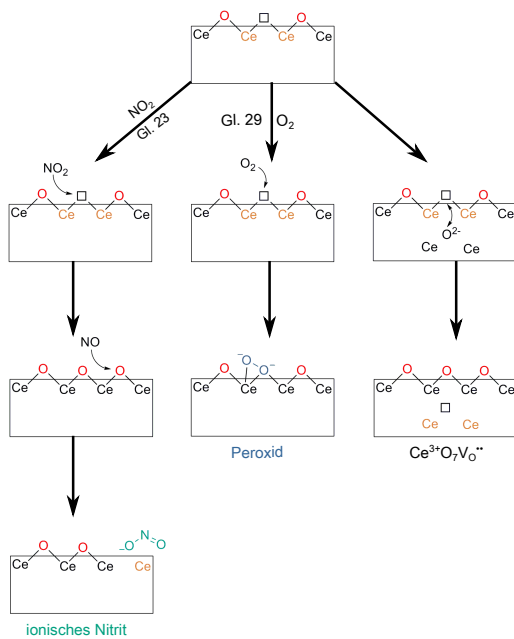
b)

Reaktionen an Hydroxiden Ce-OH

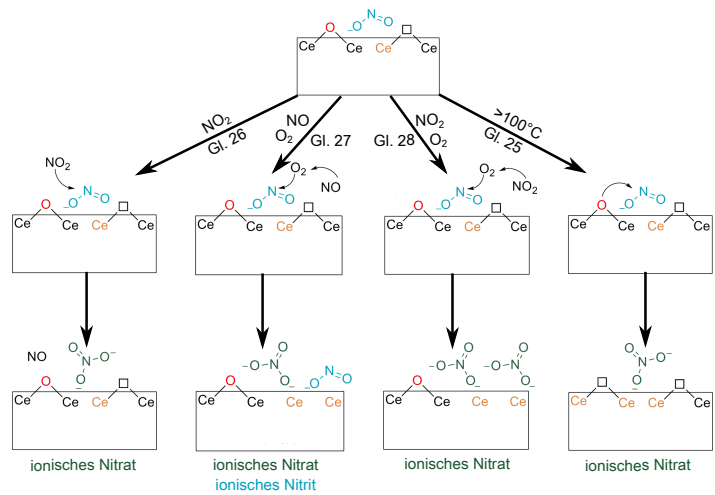


c)

Reaktionen an Sauerstoffleerstellen Ce-□



d)

Nitrit-Umwandlung  $\text{NO}_2^-$ 

**Abbildung 50:** Schematische Darstellung der während der  $\text{NO}_x$ -Exposition beobachteten Reaktionen. a) Reaktionen an Oberflächensauerstoff (Ce-O). b) Reaktionen an Hydroxiden (Ce-OH). c) Reaktionen an Sauerstoffleerstellen (Ce-□). d) Umwandlung des ionischen Nitrits zu Nitrat.



Basierend auf diesen Ergebnissen wurde schließlich ein Einspeichermechanismus für die Einspeicherung von NO und NO<sub>2</sub> in Ceroxid postuliert (siehe Tabelle 8). Dabei sind in Tabelle 8 die Reaktionswege in abnehmender Reihenfolge der Beiträge und Reaktionsgeschwindigkeiten geordnet.

## 7.2.8 Diskussion der NO<sub>x</sub>-Einspeichermechanismen

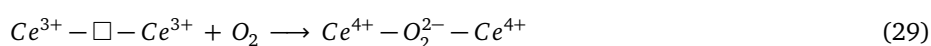
### NO<sub>2</sub>-Einspeichermechanismus

Bei der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung nach der oxidativen Vorbehandlung wurde am Anfang ein Anstieg der Nitrit-Spezies beobachtet (siehe Abbildung 42 und 47). Da die Reduktion der Ceroxid-Oberfläche und dementsprechend die Bildung von Oberflächendefekten zu einer geringeren Menge an Nitriten führte (siehe Tabelle 7), wird davon ausgegangen, dass die direkte Adsorption von NO<sub>2</sub> an einer Sauerstoffleerstelle (Gleichung 24) nicht der bevorzugte Reaktionsweg zur Bildung von Nitrit ist. Gleichmaßen führte eine größere Menge an Hydroxiden nicht zu einer größeren Menge an Nitriten (siehe Tabelle 7). Dies deutet stark darauf hin, dass Nitrit bevorzugt mit Hilfe des Oberflächensauerstoffs gebildet wird. Jedoch ist der einzige Reaktionsweg zur Bildung von Nitriten über die Reaktion des NO mit dem Oberflächensauerstoff (Gleichung 17). Demzufolge muss zunächst das NO gebildet werden. Das NO kann gemäß den Reaktionsgleichungen 23 und 26 gebildet werden. Da zu Beginn der Reaktion keine Nitrite vorhanden sind, muss das NO durch die Oxidation der Ceroxid-Oberfläche mit NO<sub>2</sub> entstanden sein (Gleichung 23). Somit ist der erste Reaktionsschritt die Reaktion des NO<sub>2</sub> mit einer Sauerstoffleerstelle an der Oberfläche. Dabei wird Oberflächensauerstoff und NO gebildet. Dann reagiert das NO mit dem Oberflächensauerstoff, um schließlich ein Nitrit zu bilden (Gleichung 17). Da außerdem die Nitrit-Spezies schneller als die Nitrat-Spezies ansteigt, müssen beide Reaktionen (Gleichung 17 und 23) sehr schnell sein. Nach der reduktiven Behandlung wurde ein langsamerer Anstieg des Nitrit-Signals beobachtet, was mit einer geringeren Menge an Oberflächensauerstoff am Anfang der Reaktion konsistent ist. Infolgedessen verlangsamte sich die Reaktion des NO mit dem Oberflächensauerstoff (Gleichung 17).

Im nächsten Schritt nahm die Intensität des ionischen Nitrats und der zweizähnigen/verbrückten Nitrate zu. Ein schnellerer Anstieg des ionischen Nitrats wurde im Vergleich zum oxidativ behandelten Ceroxid beim reduktiv behandelten Ceroxid beobachtet. Auf dem reduktiv behandelten Ceroxid wurde zudem eine größere Menge an Hydroxiden gefunden. Die Hydroxide nahmen ebenfalls bei der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das reduktiv behandelte Ceroxid schneller als bei der Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid ab. Dementsprechend resultierte die Reaktion des NO<sub>2</sub> mit einem Hydroxid in der Bildung eines ionischen Nitrats, einer Sauerstoffleerstelle und adsorbiertem Wasser (Gleichung 22). Die Anwesenheit von adsorbiertem Wasser wurde wiederum spektroskopisch bewiesen (siehe Abbildung 44).

Da die Adsorption von Wasser an einer Sauerstoffleerstelle zu einer Dissoziation des Wassers und der Bildung von zwei Hydroxiden führt<sup>[156]</sup> und nur eine Abnahme der Hydroxid-Intensität beobachtet wurde, wurde das Wasser vermutlich an einem Cer-Atom adsorbiert, welches benachbart zu einer Sauerstoffleerstelle war. Ein Sauerstoff des Wassermoleküls könnte dann eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem benachbarten Sauerstoff im Ceroxid-Gitter ausbilden.<sup>[156]</sup> Da eine höhere Menge an Hydroxiden nicht zu einer größeren NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität führte, wird daraus geschlossen, dass der Reaktionsschritt, der in Gleichung 22 beschrieben wird, keine wichtige Rolle für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung spielt. Weiterhin war die gebildete Menge an ionischem Nitrat unabhängig von der Menge an Hydroxiden (siehe Tabelle 7). Daraus wurde schließlich gefolgert, dass das ionische Nitrat ebenfalls durch die Reaktion von NO<sub>2</sub> mit Oberflächensauerstoff gebildet wurde (Gleichung 21). Die Reaktion des NO<sub>2</sub> mit dem Oberflächensauerstoff führte zudem ebenfalls zu einer Bildung von einzähnigem und zweizähnigem/verbrücktem Nitrat.

Da Sauerstoffleerstellen während der Reaktion des NO<sub>2</sub> mit Hydroxid gebildet wurden, konnte Gasphasen-Sauerstoff an diesen Leerstellen adsorbieren und Peroxide bilden:



Andererseits führte die Bildung von Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche zur Diffusion von Gittersauerstoff aus dem Volumen an die Oberfläche. Die daraus folgende Bildung von Sauerstoffleerstellen im Volumen verursachte schließlich eine Ausdehnung des Gitters. Diese Ausdehnung des Gitters führte dann zur beobachteten Rot-Verschiebung des  $F_{2g}$ -Signals.

Wenn genügend Nitrit auf der Oberfläche des Ceroxids vorhanden ist, kann das Nitrit mittels  $NO_2$  zu Nitrat oxidiert werden (Gleichung 26). Die Umwandlung des Nitrits resultierte dabei in ionischem, einzähnigem oder zweizähnigem/verbrücktem Nitrat, wie anhand der beobachteten Bildung dieser Spezies während der NO-Einspeicherung mit Sauerstoff zu sehen war (siehe Abbildung 45). Anhand der NO-Einspeicherung mit und ohne Sauerstoff ist zu sehen (siehe Abbildungen 45 und 48), dass eine Umwandlung des Nitrits zu Nitrat über den Gittersauerstoff bei 30°C nicht stattfindet (Gleichung 25). Daher kann dieser Reaktionspfad bei tiefen Temperaturen vernachlässigt werden. So lange Oberflächen-sauerstoff für die NO-Adsorption zugänglich war, wurde das gemäß Gleichung 26 gebildete NO an Oberflächensauerstoff adsorbiert und Nitrit gebildet (Gleichung 17). Sobald die Adsorptionsstellen für die Nitrit-Bildung nach etwa 20–25 Minuten nahezu aufgebraucht waren, schlüpfte das NO bis zur Gasabfuhr durch und die Nitrit-Intensität nahm ab (siehe Abbildungen 42 und 43).

Da das  $NO_2$  ein starkes Oxidationsmittel ist und Defekte ausheilen kann, hatte die Vorbehandlung keinen signifikanten Einfluss auf die  $NO_2$ -Einspeicherung und die  $NO_x$ -Speicherkapazität.

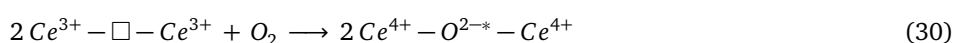
### NO-Einspeichermechanismus

Da während der  $NO/NO_2$ -Exposition kein charakteristisches  $NO_2$ -Einspeicherverhalten beobachtet wurde (vergleiche Abbildungen 42 und 45) und das Verhalten am Anfang ähnlich zur NO-Einspeicherung ohne Sauerstoff war (vergleiche Abbildungen 45 und 48), wurde daraus geschlossen, dass die  $NO/NO_2$ -Einspeicherung stark durch das NO-Einspeicherverhalten dominiert wurde. Dementsprechend wurde ein NO-Einspeichermechanismus postuliert.

Bei der NO-Exposition (siehe Abbildungen 48 und 49) und  $NO/NO_2$ -Exposition (siehe Abbildungen 45 und 46) wurde vorwiegend ionisches Nitrit beobachtet. Da das NO als Reduktionsmittel agiert und  $O_2$  kein starkes Oxidationsmittel ist, hatte die Vorbehandlung einen deutlichen Einfluss auf die  $NO/NO_2$ -Einspeicherung und somit auch  $NO_x$ -Speicherkapazität. Nach der reduktiven Behandlung war die Menge an ionischem Nitrit signifikant geringer. Demzufolge sind Sauerstoffleerstellen für die NO-Einspeicherung hinderlich und NO reagiert vorwiegend mit Oberflächensauerstoff (Gleichung 17).

Weiterhin wurde selbst in der Abwesenheit von  $NO_2$  eine Abnahme des Hydroxid-Signals beobachtet (siehe Abbildung 48), sodass auch das NO mit den Hydroxiden reagierte (Gleichung 18). Jedoch war die Reaktion des NO mit den Hydroxiden deutlich langsamer als die Reaktion des  $NO_2$  mit den Hydroxiden (siehe Abbildung 47 und 48). Das dabei entstandene Wasser adsorbierte wieder an der Ceroxid-Oberfläche. Da während der NO-Exposition entweder kein  $NO_2$  oder nur eine kleine Menge an  $NO_2$  anwesend war, wurden die Sauerstoffleerstellen nicht reoxidiert, sodass Gasphasen-Sauerstoff an diesen adsorbieren und Peroxid bilden konnte. Aufgrund dessen wurde bei der NO-Exposition eine signifikant höhere Menge an Peroxiden als bei der  $NO_2$ -Exposition gebildet (siehe Abbildungen 42, 45 und 47). Die Bildung von Sauerstoffleerstellen resultierte wieder in einer Ausdehnung des Gitters und einer Rot-Verschiebung des  $F_{2g}$ -Signals, verursacht durch die Diffusion von Gittersauerstoff aus dem Volumen an die Oberfläche.

Nachdem die Menge an ionischen Nitriten eine kritische Konzentration erreicht hatte, fand eine Umwandlung des Nitrits statt und ionisches, einzähniges und zweizähniges/verbrücktes Nitrat wurden gebildet (siehe Abbildung 45). Diese Nitrit-Umwandlung wurde jedoch nur in der Anwesenheit von Gasphasen-Sauerstoff beobachtet (siehe Abbildung 45 und 48). Da die Menge an Peroxiden keinen Einfluss auf die Kinetik der Nitrit-Umwandlung hatte, ist die aktivierte Sauerstoff-Spezies kein Peroxid. Weiterhin resultierte die Sauerstoff-Aktivierung in einer Reoxidation der Ceroxid-Oberfläche (Gleichung 30), sodass ein intermediärer Anstieg des Ce-O-Signals beobachtet wurde.



Die Abnahme des Nitrit-Signals war zudem von einem zunehmenden Verbrauch an  $\text{NO}_x$  in der Gasphase begleitet (siehe Abbildung 45). Dieses Verhalten konnte nur in der Anwesenheit von Gasphasen-Sauerstoff beobachtet werden, sodass neue Reaktionsschritte postuliert werden können (Gleichung 27 und 28). Sobald die Temperatur erhöht wurde, nahm die Mobilität des Gittersauerstoffs ebenfalls zu. Dies führte schließlich dazu, dass selbst in der Abwesenheit von Gasphasen-Sauerstoff eine Umwandlung des ionischen Nitrits zu Nitrat mittels Gittersauerstoff stattfand (siehe Abbildung 49). Demzufolge wird bei höheren Temperaturen kein Gasphasen-Sauerstoff für die Umwandlung des Nitrits benötigt. Auf Grund der geringeren Stabilität der Nitrite und Nitrats bei höheren Temperaturen wurde jedoch weniger  $\text{NO}_x$  eingespeichert.

**Tabelle 8:**  $\text{NO}_2$ - und  $\text{NO}$ -Einspeichermechanismus in Ceroxid

$\text{NO}_2$ -Einspeichermechanismus	
$\text{Ce}^{3+} - \square + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-} + \text{NO}$	(23)
$\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-} + \text{NO} \longrightarrow \text{Ce}^{3+} - \text{NO}_2^-$	(17)
$\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{Ce}^{3+} - \text{NO}_3^-$	(21)
$2 \text{Ce}^{4+} - \text{OH}^- + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{Ce}^{4+} - \text{NO}_3^- + \text{Ce}^{3+} - \square + \text{H}_2\text{O}(\text{ads})$	(22)
$\text{Ce}^{3+} - \square - \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Ce}^{4+} - \text{O}_2^{2-} - \text{Ce}^{4+}$	(29)
$\text{Ce}^{3+} - \text{NO}_2^- + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{Ce}^{3+} - \text{NO}_3^- + \text{NO}$	(26)
$\text{NO}$ -Einspeichermechanismus	
$\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-} + \text{NO} \longrightarrow \text{Ce}^{3+} - \text{NO}_2^-$	(17)
$2 \text{Ce}^{4+} - \text{OH}^- + \text{NO} \longrightarrow \text{Ce}^{4+} - \text{NO}_2^- + \text{Ce}^{3+} - \square + \text{H}_2\text{O}(\text{ads})$	(18)
$\text{Ce}^{3+} - \square - \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Ce}^{4+} - \text{O}_2^{2-} - \text{Ce}^{4+}$	(29)
$2 \text{Ce}^{3+} - \square - \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-*} - \text{Ce}^{4+}$	(30)
$\text{Ce}^{3+} - \text{NO}_2^- + \text{Ce}^{3+} - \square - \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{Ce}^{3+} - \text{NO}_3^- + \text{Ce}^{3+} - \text{NO}_2^- + \text{Ce}^{4+}$	(27)
$\text{Ce}^{3+} - \text{NO}_2^- + \text{Ce}^{3+} - \square - \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{Ce}^{3+} - \text{NO}_3^- + \text{Ce}^{3+} - \text{NO}_3^- + \text{Ce}^{4+}$	(28)
$\text{Ce}^{3+} - \text{NO}_2^- + \text{Ce}^{4+} - \text{O}^* \longrightarrow \text{Ce}^{3+} - \text{NO}_3^- + \text{Ce}^{3+} - \square$	(25)

---

### 7.3 NO<sub>x</sub>-Desorptionseigenschaften des Ceroxids in Abhängigkeit der Defektstruktur und NO<sub>x</sub>-Gasphase

---

Nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung wurde schließlich die Desorption der NO<sub>x</sub>-Spezies in 100°C-Schritten bis zu einer Temperatur von 500°C untersucht (siehe Kapitel 3.7). Dabei wird in diesem Abschnitt wieder auf den Einfluss der NO<sub>x</sub>-Gasphase und Vorbehandlung eingegangen. Abschließend wird über die besten Bedingungen für das Ceroxid und den Nutzen des Ceroxids als passiver NO<sub>x</sub>-Adsorber diskutiert.

---

#### 7.3.1 NO<sub>x</sub>-Desorption nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in oxidativ behandeltes Ceroxid

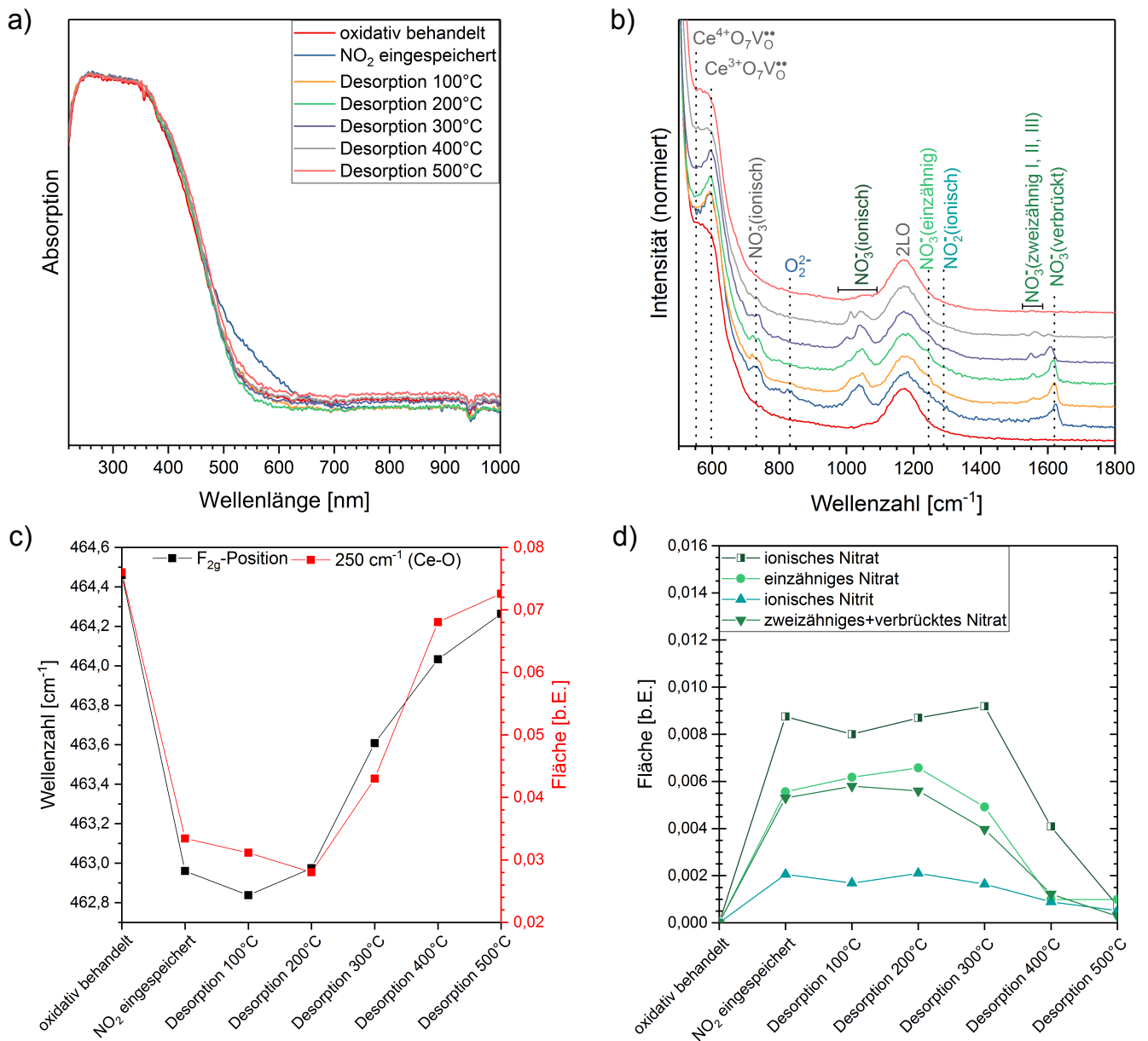
---

In Abbildung 51 sind die UV-Vis- und Raman-Spektren nach oxidativer Vorbehandlung, einer Stunde NO<sub>2</sub>-Einspeicherung und Desorption bei der jeweiligen Temperatur dargestellt. Weiterhin sind die F<sub>2g</sub>-Position, die Flächen des Ce-O-Signals und der Nitrat- und Nitrit-Signale für den jeweiligen Zustand der Probe gezeigt.

Die UV-Vis-Spektren (siehe Abbildung 51a) des Ceroxids wiesen stets starke Absorptionsbanden bei 250 nm und 350 nm auf. Diese Absorptionsbanden werden Ladungsübertragungen zwischen O(2p)- und Ce(4f)-Zuständen zugeordnet.<sup>[87, 155]</sup>

Nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung wurde zudem eine Absorption im Bereich von 500–700 nm beobachtet, die nach der Desorption bei 100°C wieder verschwunden war. Da nach der Desorption bei 100°C kaum eine Abnahme der Nitrate und Nitrite beobachtet wurde, kann diese Absorptionszunahme während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung nicht aus Nitrat- oder Nitrit-Spezies resultieren. Weiterhin konnte in Kapitel 6 durch die quasi-simultane Messung von Raman- und UV-Vis-Spektren während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung gezeigt werden, dass diese Bande während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung entsteht und wieder verschwindet. Da das Ceroxid während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung sowohl reduziert (siehe z. B. Gleichungen 18, 20, 22 und 25) als auch reoxidiert (siehe Gleichung 23 und 30) wird, wird angenommen, dass es sich bei der Bande um eine Oberflächen-Defektbande handelt. In der Literatur konnte zudem mittels DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass Oberflächendefekte zu elektronischen Zuständen zwischen dem Valenzband und den unbesetzten Zuständen führen.<sup>[157, 158]</sup>

Während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid entstanden ionische ( $\sim 730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[18, 126]</sup>, einzähnige ( $1248\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[128]</sup>, zweizähnige ( $1550\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[126]</sup> und verbrückte Nitrate ( $1622\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[126]</sup>, sowie ionisches Nitrit ( $1292\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[127]</sup> (siehe Abbildungen 51b und 51d). Weiterhin konnte eine Zunahme des Defektsignals bei  $595\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\bullet^\bullet$ )<sup>[52–54, 69, 71]</sup> beobachtet werden. Neben der Bildung von NO<sub>x</sub>-Spezies und Defekten wurde zudem eine Abnahme des Ce-O-Signals und eine Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals beobachtet (siehe Abbildung 51c). Die adsorbierte Menge an NO<sub>x</sub> betrug 0,32 mmol/g. Nachdem bei 100°C desorbiert wurde, konnte eine leichte Abnahme des ionischen Nitrats und Nitrits detektiert werden, wohingegen das einzähnige und das zweizähnige und verbrückte Nitrat leicht an Intensität gewannen. Im Raman-Spektrum war bereits bei der Desorption bei 100°C eine Asymmetrie des ionischen Nitrat-Signals zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass sich im Bereich von  $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$  mehr als ein Signal befindet. Da die Querschnitte der einzelnen Signale nicht bekannt sind und die Flächen aller Signale addiert wurden (siehe Anhang Abbildung A 19a), kann bei der Abnahme der Fläche des ionischen Nitrats nicht gesagt werden, ob es sich um eine tatsächliche Abnahme der Nitratmenge handelt. In der FT-IR-Gasphasenanalyse konnte während der Desorption sowohl NO als auch NO<sub>2</sub> beobachtet werden (siehe Anhang Abbildung A 20a). Dabei wurden insgesamt 0,029 mmol/g an NO<sub>x</sub> desorbiert. Die Desorption von NO und NO<sub>2</sub> deutet darauf hin, dass sowohl Nitrite als auch Nitrate zersetzt wurden. Gleichzeitig nahm das Ce-O-Signal leicht ab und die F<sub>2g</sub>-Mode verschob sich weiter zu kleineren Wellenzahlen. Eine weitere Abnahme des Ce-O-Signals und Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals weist auf einen Verbrauch von Gittersauerstoff hin. Dieser Sauerstoff wurde vermutlich für die Ausbildung von weiteren einzähnigen und zweizähnigen Nitraten verwendet. Diese können entweder durch physisorbiertes NO<sub>x</sub>, durch eine Umwandlung der vorhandenen und eventuell mittels Raman-Spektroskopie nicht detektierbaren Nitrit- oder Nitrat-Spezies oder durch am Keramikfilter und an den Wänden der Zelle adsorbiertes NO<sub>x</sub> entstanden sein. Anhand eines NO<sub>x</sub>-Adsorptions- und -Desorptionsexperiments konnte gezeigt werden, dass an den Wänden und am Keramikfilter der leeren Zelle in etwa  $6\cdot 10^{-7}\text{ mol NO}_x$  adsorbieren (nicht gezeigt). Das Defektsignal bei  $595\text{ cm}^{-1}$  zeigte nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C keine merklichen Unterschiede.



**Abbildung 51:** UV-Vis- und Raman-Spektren des Ceroxids nach der oxidativen Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und Desorption bei 100°C (orange), 200°C (grün), 300°C (violett), 400°C (grau) und 500°C (hellrot). a) UV-Vis-Spektren im Bereich von 220–1000 nm. b) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. c) F<sub>2g</sub>-Position und Fläche des Ce-O-Signals aus den Raman-Spektren. d) Flächen des ionischen, einzähnigen, zweizähnigen und verbrückten Nitrat- und des ionischen Nitrit-Signals aus den Raman-Spektren.

Bei der Desorption bei 200°C nahmen die Flächen des ionischen und einzähnigen Nitrats und des ionischen Nitrits leicht zu, wohingegen die Fläche des zweizähnigen und verbrückten Nitrats in etwa gleich blieb. In der FT-IR-Gasphasenanalyse wurde lediglich 0,005 mmol/g desorbiertes NO<sub>x</sub> beobachtet, wobei vorwiegend NO<sub>2</sub> detektiert wurde (siehe Anhang Abbildung A 20a). Die Zunahme an NO<sub>x</sub>-Spezies kann erneut durch physisorbiertes NO<sub>x</sub>, durch die Umwandlung nicht detektierbarer NO<sub>x</sub>-Spezies oder adsorbiertes NO<sub>x</sub> an den Wänden erklärt werden. Mit der Zunahme der Nitrat- und Nitrit-Spezies wurde außerdem eine weitere Abnahme des Ce-O-Signals detektiert, was mit der Bildung neuer Nitrat- und Nitrit-Spezies gut übereinstimmt. Eine weitere Ursache für die Abnahme des Ce-O-Signals könnte ebenfalls die Diffusion von Oberflächensauerstoff in das Volumen des Ceroxids sein. So wurde nach der Desorption bei 200°C eine Blau-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals beobachtet, was wiederum auf eine Abnahme der Sauerstoffleerstellen im Volumen hindeutet. Diese Sauerstoffleerstellen könnten jedoch auch durch aktivierten Sauerstoff aus der Gasphase aufgefüllt worden sein.

Die ersten deutlichen Unterschiede wurden nach der Desorption bei 300°C beobachtet. Die Intensitäten an einzähnigem und verbrücktem Nitrat nahmen deutlich ab, wobei in den Raman-Spektren die Bildung neuer zweizähniger Nitrats beobachtet wurde. Das ionische Nitrit nahm ebenfalls leicht ab und das ionische Nitrat gewann an Intensität. Gleichzeitig konnten im Bereich von 1000–1050 cm<sup>-1</sup> mindestens 3 Signale deutlich erkannt werden. Die desorbierte Menge an NO<sub>x</sub> betrug 0,069 mmol/g und es wurde vorwiegend NO<sub>2</sub> detektiert (siehe Anhang Abbildung A 20a). Demzufolge fand bei 300°C sowohl eine Desorption als auch eine Umwandlung der NO<sub>x</sub>-Spezies statt. Übereinstimmend mit einer Desorption von Nitrat- und Nitrit-Spezies nahm die Fläche des Ce-O-Signals zu. Weiterhin verschob sich das F<sub>2g</sub>-Signal deutlich zu höheren Wellenzahlen und ein Teil der Sauerstoffleerstellen im Volumen wurde durch die Diffusion von Sauerstoffionen von der Oberfläche in das Volumen ausgeheilt. Das Defektsignal bei 595 cm<sup>-1</sup> blieb dabei jedoch weitestgehend unverändert.

Erst nach der Desorption bei 400°C nahm das Defektsignal bei 595 cm<sup>-1</sup> signifikant ab. Mit der Abnahme ging eine weitere Blau-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals einher, was auf ein Ausheilen der Defekte hindeutet. Gleichzeitig nahm die Intensität des Ce-O-Signals merklich zu und die Intensitäten aller Nitrat- und Nitrit-Signale nahmen deutlich ab. Die desorbierte Menge an NO<sub>x</sub> betrug nach der Desorption bei 400°C 0,136 mmol/g. Dabei konnte sowohl NO<sub>2</sub> als auch NO mittels FT-IR-Gasphasenanalyse detektiert werden, wobei der Anteil an NO<sub>2</sub> dominierte (siehe Anhang Abbildung A 20a). Dies stimmt gut mit der Beobachtung überein, dass die Nitrats im Vergleich zum Nitrit stärker abnahmen.

Nach der Desorption bei 500°C waren alle Nitrat- und Nitrit-Signale im Raman-Spektrum nahezu verschwunden und die Intensitäten der Defektsignale bei 550 cm<sup>-1</sup> und 595 cm<sup>-1</sup> ähnelten stark den Intensitäten nach der oxidativen Behandlung. Die desorbierte Menge an NO<sub>x</sub> betrug bei einer Desorptionstemperatur von 500°C 0,062 mmol/g und es wurde sowohl NO als auch NO<sub>2</sub> in der Gasphase detektiert (siehe Anhang Abbildung A 20a). Das Ce-O-Signal erreichte ebenfalls beinahe seine Ausgangsintensität und das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich weiterhin zu höheren Wellenzahlen auf einen Wert von 464,3 cm<sup>-1</sup>. Die Position des F<sub>2g</sub>-Signals war im Vergleich zur F<sub>2g</sub>-Position nach der oxidativen Vorbehandlung nach der Desorption bei 500°C somit in etwa um 0,2 cm<sup>-1</sup> Wellenzahlen rotverschoben. Demzufolge hatte das Ceroxid nahezu wieder den Ausgangszustand nach der oxidativen Vorbehandlung erreicht. Insgesamt waren bis 500°C 0,3 mmol/g NO<sub>x</sub> desorbiert, was 94,1% der eingespeicherten NO<sub>x</sub>-Menge entspricht.

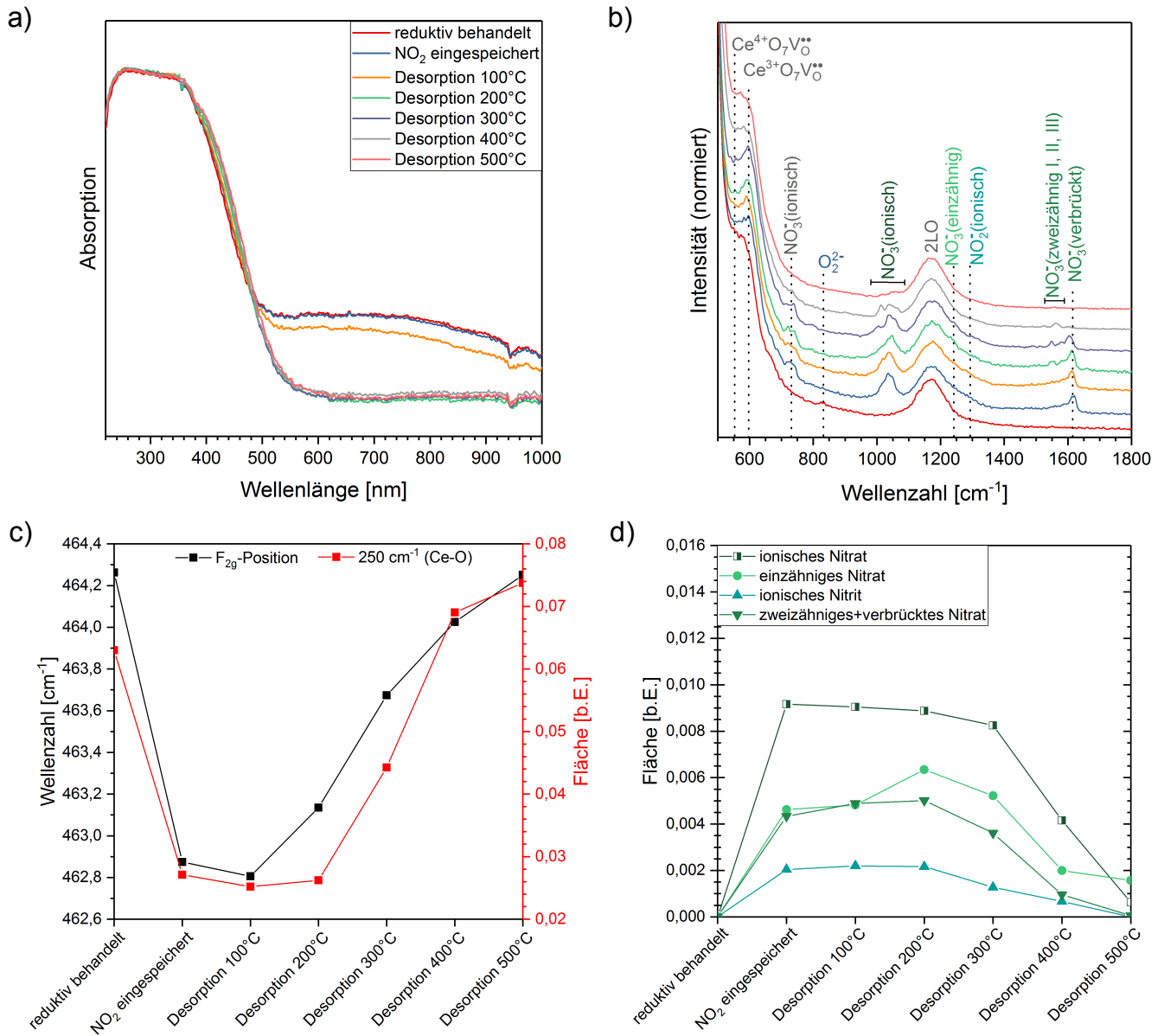
---

### 7.3.2 NO<sub>x</sub>-Desorption nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in reduktiv behandeltes Ceroxid

---

Als nächstes wurde der Einfluss von Defekten auf die Desorption untersucht. Dazu wurde die Probe vor der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung reduktiv behandelt. Abbildung 52a zeigt die UV-Vis-Spektren nach der reduktiven Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und Desorption bei 100°C (orange), 200°C (grün), 300°C (violett), 400°C (grau) und 500°C (hellrot), während Abbildung 52b die dazugehörigen Raman-Spektren zeigt. Weiterhin sind in Abbildung 52c und 52d die F<sub>2g</sub>-Position, die Fläche des Ce-O-Signals und die Flächen der Nitrat- und Nitrit-Spezies für den jeweiligen Zustand dargestellt.

Das UV-Vis-Spektrum (siehe Abbildung 52a) zeigte nach der Vorbehandlung eine breite Absorption im Bereich von 500–



**Abbildung 52:** UV-Vis- und Raman-Spektren des Ceroxids nach der reduktiven Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und Desorption bei 100°C (orange), 200°C (grün), 300°C (violett), 400°C (grau) und 500°C (hellrot). a) UV-Vis-Spektren im Bereich von 220–1000 nm. b) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. c) F<sub>2g</sub>-Position und Fläche des Ce-O-Signals aus den Raman-Spektren. d) Flächen des ionischen, einzähnigen, zweizähnigen und verbrückten Nitrat- und des ionischen Nitrit-Signals aus den Raman-Spektren.

1000 nm, welche aus Wechselwirkungen der  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{Ce}^{4+}$ -Zustände resultierte.<sup>[56, 72, 154]</sup> Die beiden Absorptionsbanden bei 250 und 350 nm wurden vom Zustand der Probe nicht beeinflusst und wiesen demzufolge stets eine unveränderte Intensität auf. Nach der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung blieb die breite Absorption bei 500–1000 nm unverändert. Erst nach der  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 100°C wurde eine leichte Abnahme der breiten Absorption im Bereich von 500–1000 nm beobachtet. Da in synthetischer Luft desorbiert wurde, konnte Gasphasen-Sauerstoff aktiviert und infolgedessen das Ceroxid teilweise reoxidiert werden. Nach der Desorption bei 200°C war die breite Absorptionsbande im Bereich von 500–1000 nm vollständig verschwunden und es wurden lediglich die starken Absorptionsbanden bei 250 und 350 nm beobachtet. Diese resultieren aus Ladungsübertragungen zwischen  $\text{O}(2p)$ - und  $\text{Ce}(4f)$ -Zuständen.<sup>[87, 155]</sup> Für höhere Desorptionstemperaturen wurden keine weiteren Veränderungen beobachtet.

Die Raman-Spektren (siehe Abbildung 52b-52d) zeigten ein ähnliches Verhalten wie das Ceroxid nach der oxidativen Vorbehandlung (siehe Abbildung 51b-51d). Nach der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung wurden einzähniges ( $1248\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[128]</sup>, ionisches ( $\sim 730\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[18, 126]</sup>, zweizähniges ( $1550\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[126]</sup> und verbrücktes Nitrat ( $1622\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[126]</sup> sowie ionisches Nitrit ( $1292\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[127]</sup> beobachtet. Weiterhin verschob sich das  $\text{F}_{2g}$ -Signal rot, das Defektsignal bei  $595\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}^{\bullet\bullet}$ )<sup>[52-54, 69, 71]</sup> gewann an Intensität und die Intensität des Ce-O-Signals nahm ab. Die adsorbierte Menge an  $\text{NO}_x$  betrug  $0,28\text{ mmol/g}$ . Die Desorption bei 100°C führte lediglich zu leichten Veränderungen. Das  $\text{F}_{2g}$ -Signal verschob sich etwas weiter zu kleineren Wellenzahlen und das Ce-O-Signal verlor ebenfalls leicht an Intensität. Das Defektsignal bei  $595\text{ cm}^{-1}$  hingegen gewann leicht an Intensität. Das ionische und einzähnige Nitrat sowie das ionische Nitrit blieben nahezu unverändert. Die Fläche der zweizähnigen und verbrückten Nitrats nahm ebenfalls etwas zu. Mittels FT-IR-Gasphasenanalyse der Gasabfuhr konnte ermittelt werden, dass  $0,017\text{ mmol/g}$   $\text{NO}_x$  desorbierten. Im FT-IR-Spektrometer konnte sowohl NO als auch  $\text{NO}_2$  detektiert werden (siehe Anhang Abbildung A 20b).

Erst ab einer Desorptionstemperatur von 200°C wurden deutlichere Unterschiede beobachtet. Das  $\text{F}_{2g}$ -Signal verschob sich signifikant zu höheren Wellenzahlen, während das Ce-O-Signal in etwa die gleiche Intensität wie nach der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung aufwies. Die Blau-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals weist dabei auf eine Reoxidation des Ceroxids hin, wie es auch schon im UV-Vis-Spektrum durch die Abnahme der breiten Absorption im Bereich von 500–1000 nm zu beobachten war. Das Defektsignal bei  $595\text{ cm}^{-1}$  blieb dabei jedoch unverändert. Im Bereich der zweizähnigen Nitrats wurden schließlich deutlich mehrere Signale beobachtet. Die Flächen des ionischen, zweizähnigen und verbrückten Nitrats zeigten jedoch nur geringe Veränderungen. Zu beachten ist dabei, dass die unterschiedlichen Signale unterschiedliche Querschnitte haben könnten und somit keine eindeutige Aussage über die Zu- oder Abnahme dieser Nitrat-Spezies getroffen werden kann. Das ionische Nitrit zeigte keine Intensitätsänderungen, wohingegen das einzähnige Nitrat an Intensität gewann. Die Zunahme des einzähnigen Nitrats kann durch die Umwandlung nicht detektierbarer Nitrat- oder Nitrit-Spezies, physisorbiertes  $\text{NO}_x$  oder an den Wänden adsorbiertes  $\text{NO}_x$  erklärt werden. Bei einer Desorptionstemperatur von 200°C wurden  $0,012\text{ mmol/g}$   $\text{NO}_x$  desorbiert, wobei vorwiegend  $\text{NO}_2$ -beobachtet wurde (siehe Anhang Abbildung A 20b).

Die Desorption bei 300°C führte zu einer Blau-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals und einer Zunahme des Ce-O-Signals. Demzufolge wurde das Ceroxid teilweise reoxidiert. Diese Beobachtung stimmt gut mit der Beobachtung aus dem UV-Vis-Spektrum überein, in dem die breite Absorptionsbande im Bereich von 500–1000 nm vollständig verschwunden war. Gleichzeitig zu der Abnahme des Ce-O-Signals und der Blauverschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals nahmen die Flächen der Nitrat- und Nitrit-Spezies etwas ab. Im Bereich des ionischen Nitrats konnten deutlich mehrere Signale beobachtet werden. Eine solche Beobachtung wurde ebenfalls bei den zweizähnigen Nitraten gemacht, was auf eine Umwandlung der Nitrat-Spezies untereinander hindeutet. Die mittels FT-IR-Gasphasenanalyse ermittelte desorbierte Menge an  $\text{NO}_x$  betrug  $0,050\text{ mmol/g}$ , wobei das  $\text{NO}_2$  in der Gasabfuhr deutlich dominierte (siehe Anhang Abbildung A 20b).

Die deutlichsten Effekte im Raman-Spektrum wurden bei einer Desorptionstemperatur von 400°C beobachtet. Das Ce-O-Signal gewann deutlich an Intensität und überstieg gleichzeitig die Anfangsintensität des Ce-O-Signals nach der reduktiven Behandlung, sodass das Ceroxid reoxidiert wurde. Das  $\text{F}_{2g}$ -Signal verschob sich weiter zu höheren Wellenzahlen und die Sauerstoffleerstellen im Volumen wurden dementsprechend durch die Diffusion von Oberflächensauerstoff in



das Volumen aufgefüllt. Gleichzeitig verlor das Defektsignal bei  $595\text{ cm}^{-1}$  deutlich an Intensität, was ebenfalls durch eine Reoxidation der Ceroxid-Probe erklärt werden kann. Weiterhin verloren alle Nitrat- und Nitrit-Spezies signifikant an Intensität. Im Bereich des ionischen Nitrats waren deutlich mehrere Signale zu beobachten, während im Bereich der zweizähligen und verbrückten Nitrate fast nur zweizählige Nitrate zu sehen waren. Es wurden insgesamt  $0,126\text{ mmol/g NO}_x$  desorbiert. Im FT-IR-Spektrometer wurde dabei sowohl NO als auch  $\text{NO}_2$  beobachtet (siehe Anhang Abbildung A 20b). Die Menge an  $\text{NO}_2$  in der Gasabfuhr war jedoch in etwa 6-Mal so hoch wie die Menge an NO.

Nach der Desorption bei  $500^\circ\text{C}$  verschob sich das  $\text{F}_{2g}$ -Signal weiter zu höheren Wellenzahlen und erreichte den Ausgangszustand nach der reduktiven Vorbehandlung. Die Fläche des Ce-O-Signals nahm auf einen Wert von etwa 0,74 zu (siehe Abbildung 52c), was in etwa mit dem Wert des Ceroxids nach einer oxidativen Vorbehandlung übereinstimmt (siehe Abbildung 51c). Das ionische Nitrit und zweizählige und verbrückte Nitrat verschwanden vollständig, wohingegen weiterhin geringe Mengen an ionischem und einzähligem Nitrat zu beobachten waren. Während der Desorption bei  $500^\circ\text{C}$  wurden  $0,059\text{ mmol/g NO}_x$  desorbiert. Die Mengen an NO und  $\text{NO}_2$  waren dabei vergleichbar (siehe Anhang Abbildung A 20b). Insgesamt wurden bis  $500^\circ\text{C}$   $0,264\text{ mmol/g NO}_x$  desorbiert, was in etwa 94,3% der eingespeicherten  $\text{NO}_x$ -Menge entspricht.

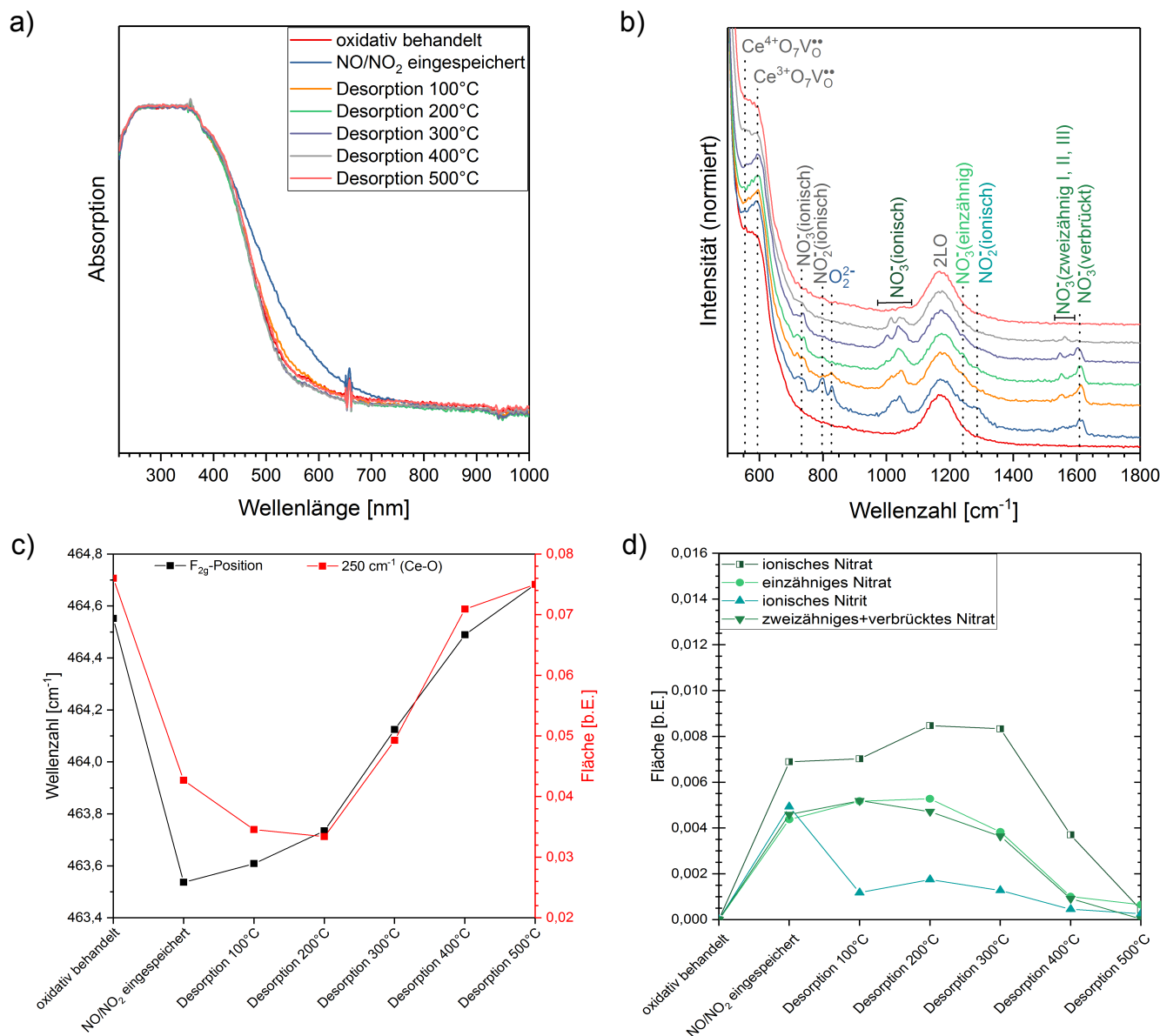
---

### 7.3.3 $\text{NO}_x$ -Desorption nach der NO/ $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in oxidativ behandeltes Ceroxid

---

Neben der Desorption nach der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung wurde ebenfalls die Desorption nach der NO/ $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in oxidativ behandeltes Ceroxid untersucht. In den Abbildung 53a und 53b sind die UV-Vis- und Raman-Spektren nach der oxidativen Vorbehandlung, NO/ $\text{NO}_2$ -Einspeicherung und Desorption bei der jeweiligen Temperatur dargestellt. Weiterhin sind in den Abbildungen 53c und 53d die  $\text{F}_{2g}$ -Position, die Flächen des Ce-O-Signals und der Nitrat- und Nitrit-Signale für den jeweiligen Zustand der Probe zu sehen. Für alle Zustände wurde ein ähnliches UV-Vis-Spektrum beobachtet (siehe Abbildung 53a). Lediglich nach der NO/ $\text{NO}_2$ -Einspeicherung wurde eine zusätzliche Bande im Bereich von  $450\text{--}750\text{ nm}$  gefunden, welche ebenfalls nach der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid (siehe Abbildung 51a) entstand. Bei der Bande im Bereich von  $450\text{--}750\text{ nm}$  wird angenommen, dass es sich um eine Bande der Oberflächendefekte handelt. Da das NO im Gegensatz zu  $\text{NO}_2$  ein starkes Reduktionsmittel ist, stimmt die beobachtete höhere Intensität der Bande nach der NO/ $\text{NO}_2$ -Einspeicherung mit der Annahme gut überein.

Die Raman-Spektren (siehe Abbildung 53b) zeigten im Vergleich zu den UV-Vis-Spektren für den jeweiligen Zustand deutliche Unterschiede. Nach der NO/ $\text{NO}_2$ -Einspeicherung waren Signale für das einzählige ( $1248\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[128]</sup>, ionische ( $\sim 730\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[18, 126]</sup>, zweizählige ( $1550\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[126]</sup> und verbrückte Nitrat ( $1622\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[126]</sup> sowie ionische Nitrit ( $1292\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[127]</sup> zu erkennen. Die Menge an ionischen Nitriten war nach der NO/ $\text{NO}_2$ -Einspeicherung (siehe Abbildung 53d) signifikant höher als nach der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung (siehe Abbildung 51d). Dies führte dazu, dass ebenfalls das Signal für die symmetrische Biege-Schwingung des ionischen Nitrits bei  $800\text{ cm}^{-1}$ <sup>[127]</sup> deutlich zu beobachten war. Neben den Nitraten und Nitriten wurden außerdem bei  $811\text{ cm}^{-1}$  Peroxide<sup>[57, 58, 74]</sup> beobachtet. Das Defekt-Signal bei  $595\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\bullet^\bullet$ )<sup>[52–54, 69, 71]</sup> gewann an Intensität. Eine Zunahme der Defekte wurde ebenfalls durch die Rot-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals bestätigt, was auf eine Zunahme der Sauerstoffleerstellen im Volumen hinweist. Zusätzlich nahm die Intensität des Ce-O-Signals ab, sodass Oberflächensauerstoff während der NO/ $\text{NO}_2$ -Einspeicherung verbraucht wurde. Nach der Desorption bei  $100^\circ\text{C}$  nahm die Intensität des ionischen Nitrits deutlich ab (siehe Abbildung 53b und 53d). Dies hatte zur Folge, dass das Signal für die symmetrische Biege-Schwingung des ionischen Nitrits nicht mehr zu beobachten war. Im Gegenzug dazu nahmen die Flächen des einzähligen, ionischen und zweizähligen Nitrats geringfügig zu. Demzufolge wurde ein Teil des ionischen Nitrits in unterschiedliche Nitrat-Spezies umgewandelt. Dabei wurde weiterer Sauerstoff an der Oberfläche des Ceroxids verbraucht, was durch die Abnahme des Ce-O-Signals zu sehen ist. Weiterhin wurde eine leichte Blau-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals beobachtet, sodass die Sauerstoffleerstellen im Volumen zu einem geringen Anteil ausheilten. Das Defektsignal bei  $595\text{ cm}^{-1}$  blieb dabei unverändert. Mittels FT-IR-Gasphasenanalyse wurde während der  $\text{NO}_x$ -Desorption bei  $100^\circ\text{C}$  vorwiegend NO detektiert (siehe Anhang Abbildung A 20c). Insgesamt desorbierten dabei  $0,006\text{ mmol/g NO}_x$ .



**Abbildung 53:** UV-Vis- und Raman-Spektren des Ceroxids nach der oxidativen Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C (orange), 200°C (grün), 300°C (violett), 400°C (grau) und 500°C (hellrot). a) UV-Vis-Spektren im Bereich von 220–1000 nm. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. b) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. c) F<sub>2g</sub>-Position und Fläche des Ce-O-Signals aus den Raman-Spektren. d) Flächen des ionischen, einzähnigen, zweizähnigen und verbrückten Nitrat- und des ionischen Nitrit-Signals aus den Raman-Spektren.

---

Die Desorption bei 200°C führte zu einer signifikanten Zunahme des ionischen Nitrats. Das einzähnige Nitrat und ionische Nitrit nahmen ebenfalls leicht zu, wohingegen die Fläche der zweizähnigen und verbrückten Nitrate leicht abnahm. Die Abnahme der zweizähnigen und verbrückten Nitrate reicht vermutlich nicht aus, um die Zunahme der Nitrat- und Nitrit-Spezies zu erklären. Eine mögliche Erklärung für die Zunahme kann durch die Umwandlung mittels Raman nicht detektierbarer  $\text{NO}_x$ -Spezies, physisorbiertes  $\text{NO}_x$  oder an den Wänden der Katalysezelle adsorbiertes  $\text{NO}_x$  geliefert werden. Die Intensitätsabnahme des Ce-O-Signals stimmt dabei gut mit der Bildung weiterer  $\text{NO}_x$ -Spezies überein. Im Vergleich dazu verschob sich das  $\text{F}_{2g}$ -Signal leicht zu höheren Wellenzahlen, was darauf hindeutet, dass ein Teil der Sauerstoffleerstellen wieder mit Sauerstoff aufgefüllt wurden. Dies könnte durch eine Aktivierung von Gasphasen-Sauerstoff und der anschließenden Diffusion des aktivierten Sauerstoffs in das Volumen begründet sein. Die desorbierte Menge an  $\text{NO}_x$  betrug bei einer Desorptionstemperatur von 200°C 0,003 mmol/g, wobei vorwiegend  $\text{NO}_2$  desorbiert wurde (siehe Anhang Abbildung A 20c).

Nach der  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 300°C wurden deutliche Unterschiede im Vergleich zu den Desorptionen bei niedrigeren Temperaturen beobachtet. Im Bereich des ionischen Nitrats wurden mehrere Signale sichtbar und auch im Bereich der zweizähnigen Nitrate war mehr Struktur zu erkennen. Die Fläche des ionischen Nitrats blieb jedoch in etwa gleich. Das einzähnige, zweizähnige und verbrückte Nitrat sowie das ionische Nitrit verloren an Fläche. Gleichzeitig nahm die Ce-O-Signalintensität zu und das  $\text{F}_{2g}$ -Signal verschob sich signifikant zu höheren Wellenzahlen. Infolgedessen wurde das Ceroxid bei einer Desorptionstemperatur von 300°C reoxidiert, wobei sowohl die Sauerstoffleerstellen im Volumen mit Sauerstoff aufgefüllt als auch neue Ce-O-Stellen an der Oberfläche gebildet wurden. Das Defektsignal bei  $595\text{ cm}^{-1}$  hingegen wies weiterhin eine erhöhte Intensität auf. Während der  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 300°C wurden insgesamt 0,119 mmol/g  $\text{NO}_x$  desorbiert. Dabei wurde fast nur  $\text{NO}_2$  in der Gasabfuhr beobachtet (siehe Anhang Abbildung A 20c).

Die deutlichsten Effekte konnten abermals bei einer Desorptionstemperatur von 400°C beobachtet werden. Die zweizähnigen und verbrückten Nitrate waren kaum noch zu erkennen und auch das einzähnige und ionische Nitrat verloren signifikant an Intensität. Im Bereich des ionischen Nitrats waren hingegen weiterhin noch mehrere Signale zu erkennen. Gleichzeitig nahm die Fläche des Ce-O-Signals zu und das  $\text{F}_{2g}$ -Signal verschob sich zu höheren Wellenzahlen. Nun wurde ebenfalls eine Intensitätsabnahme des Defektsignals bei  $595\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Demzufolge fand eine weitere Reoxidation des Ceroxids sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche statt und ein Großteil der mittels Raman detektierten Nitrat- und Nitrit-Spezies wurde zersetzt. Die desorbierte Menge an  $\text{NO}_x$  betrug bei 400°C 0,051 mmol/g und es wurde sowohl  $\text{NO}_2$  als auch  $\text{NO}$  in der Gasabfuhr detektiert. Die Menge an  $\text{NO}_2$  war jedoch deutlich höher.

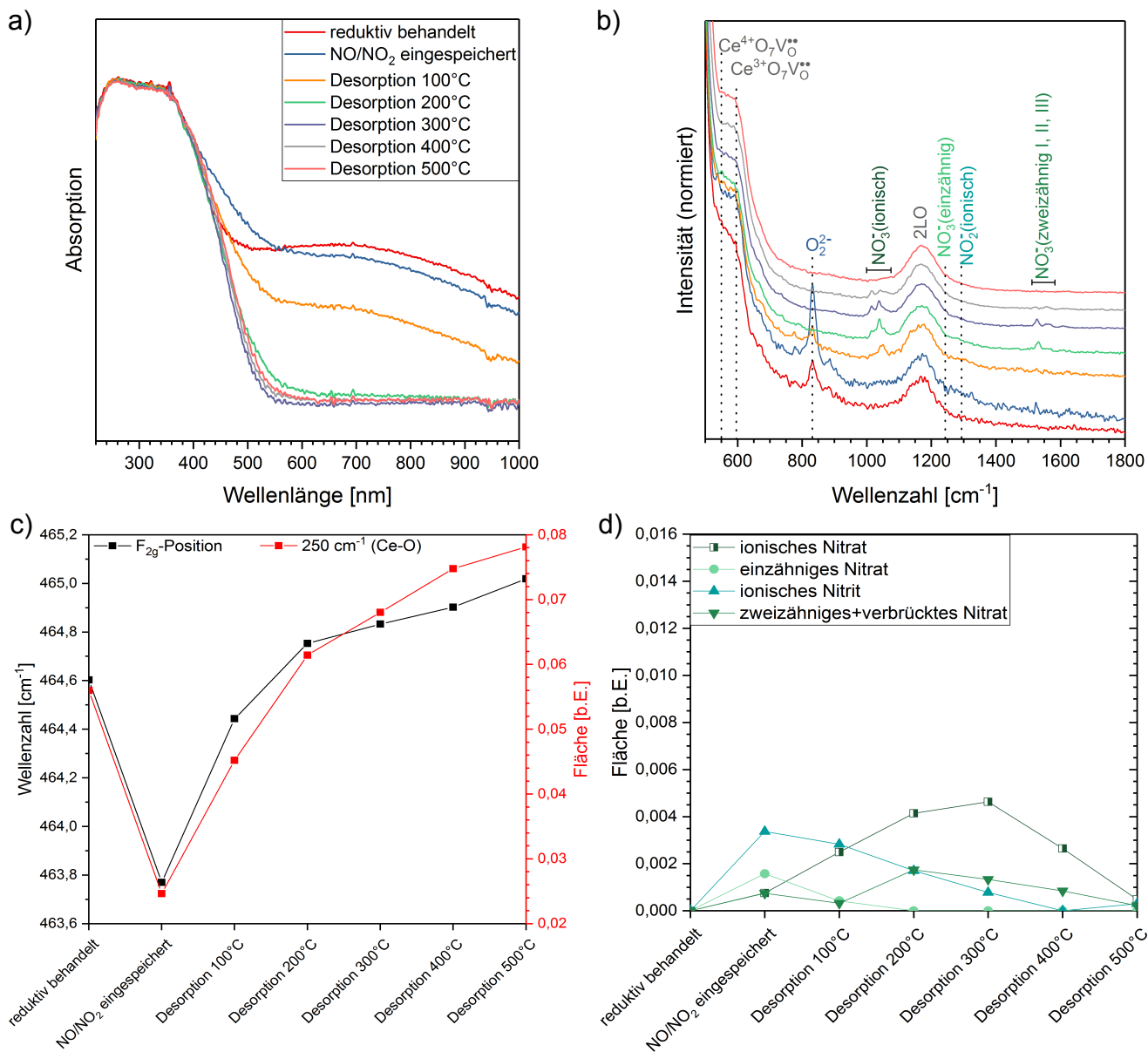
Nach der Desorption bei 500°C waren alle Nitrat- und Nitrit-Spezies nahezu verschwunden und die beiden Defektsignale bei  $550\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ce}^{4+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) und  $595\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) wiesen ähnliche Intensitäten wie nach der oxidativen Behandlung des Ceroxids auf. Die Ce-O-Signalintensität nahm leicht zu und erreichte in etwa den Ausgangswert nach der oxidativen Behandlung. Das  $\text{F}_{2g}$ -Signal verschob sich nochmals leicht zu höheren Wellenzahlen. Bei einer Temperatur von 500°C wurden dabei 0,051 mmol/g an  $\text{NO}_x$  desorbiert, wobei die Mengen an  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  in etwa gleich waren (siehe Anhang Abbildung A 20c). Insgesamt wurden bis zu einer Temperatur von 500°C 0,221 mmol/g an  $\text{NO}_x$  desorbiert, was 92,1% der eingespeicherten  $\text{NO}_x$ -Menge entspricht.

---

#### 7.3.4 $\text{NO}_x$ -Desorption nach der $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung in reduktiv behandeltes Ceroxid

---

Die  $\text{NO}_x$ -Desorption wurde ebenfalls nach der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung in reduktiv behandeltes Ceroxid untersucht. Die Abbildungen 54a und 54b zeigen die UV-Vis- und Raman-Spektren nach der reduktiven Behandlung, nach einer Stunde  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung und nach der  $\text{NO}_x$ -Desorption in 100°C-Schritten für einen Bereich von 100–500°C. Weiterhin sind in den Abbildungen 54c und 54d die  $\text{F}_{2g}$ -Position, die Fläche des Ce-O-Signals und die Flächen des ionischen ( $\sim 730\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[18, 126]</sup>, einzähnigen ( $1248\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[128]</sup>, zweizähnigen ( $1550\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[126]</sup> und verbrückten Nitrats ( $1622\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[126]</sup>, sowie des ionischen Nitrits ( $1292\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[127]</sup> für den jeweiligen Zustand des Ceroxids dargestellt.



**Abbildung 54:** UV-Vis- und Raman-Spektren des Ceroxids nach der reduktiven Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C (orange), 200°C (grün), 300°C (violett), 400°C (grau) und 500°C (hellrot). a) UV-Vis-Spektren im Bereich von 220–1000 nm. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. b) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. c) F<sub>2g</sub>-Position und Fläche des Ce-O-Signals aus den Raman-Spektren. d) Flächen des ionischen, einzähnigen, zweizähnigen und verbrückten Nitrat- und des ionischen Nitrit-Signals aus den Raman-Spektren.

Das UV-Vis-Spektrum (siehe Abbildung 54a) nach der reduktiven Vorbehandlung weist sowohl zwei starke Absorptionsbanden bei etwa 250 und 350 nm auf, die Ladungsübertragungen zwischen O(2p)- und Ce(4f)-Zuständen zugeordnet werden,<sup>[87, 155]</sup> als auch eine breite Absorption im Bereich von 500–1000 nm. Die breite Absorption resultiert aus der Reduktion des Ceroxids und entsteht durch Wechselwirkungen der Ce<sup>3+</sup>- und Ce<sup>4+</sup>-Zustände.<sup>[56, 72, 154]</sup> Nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung nahm die breite Absorption im Bereich von 500–1000 nm etwas ab und es bildete sich eine neue Absorptionsbande im Bereich von 450–650 nm. Infolgedessen wurden während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung Oberflächendefekte gebildet. Nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C wurde das Ceroxid wieder leicht reoxidiert, sodass die Absorption der Bande bei 450–650 nm leicht abnahm. Gleichzeitig wurde eine Abnahme der breiten Absorption im Bereich von 500–1000 nm beobachtet. Eine Abnahme der Absorptionen kann durch die Aktivierung von Gasphasen-Sauerstoff und durch eine anschließende teilweise Heilung von Defekten erklärt werden. Nach der Desorption bei 200°C waren sowohl die breite Absorptionsbande im Bereich von 500–1000 nm, als auch die Absorptionsbande im Bereich von 450–650 nm fast vollständig verschwunden und somit auch die mittels UV-Vis-Spektroskopie beobachtbaren Defekte zu einem großen Teil ausgeheilt. Ab einer Desorptionstemperatur von 300°C wurden ausschließlich die beiden Absorptionsbanden bei 250 und 350 nm beobachtet.

Das Raman-Spektrum des Ceroxids nach der reduktiven Behandlung (siehe Abbildung 54b) wies neben den charakteristischen Signalen des Ceroxids ein Signal für Peroxide (833 cm<sup>-1</sup>)<sup>[57, 58, 74]</sup> auf, was ein Hinweis auf Oberflächendefekte ist. Die Signalintensität des Peroxids stieg während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung signifikant an. Gleichzeitig stieg die Intensität des Defektsignals bei 595 cm<sup>-1</sup> (Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>) etwas an. Demzufolge wurde sowohl eine Zunahme der Oberflächendefekte, als auch eine Zunahme der Volumendefekte beobachtet. Diese Zunahme an Defekten stimmt gut mit den Beobachtungen überein, dass sich das F<sub>2g</sub>-Signal während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung von 464,6 cm<sup>-1</sup> auf 463,7 cm<sup>-1</sup> verschob und die Fläche des Ce-O-Signals von 0,056 auf 0,024 abnahm (siehe Abbildung 54c). Weiterhin wurden schwache Signale für das ionische, einzähnige, zweizähnige und verbrückte Nitrat, sowie das ionische Nitrit beobachtet (siehe Abbildung 54b und 54d). Die geringen Intensitäten der Nitrat- und Nitrit-Spezies deuten darauf hin, dass die Bildungsrate der Nitrat- und Nitrit-Spezies bei höheren Defekt-Konzentrationen im Ceroxid stark herabgesetzt sind. Nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C nahmen die Flächen des einzähnigen, zweizähnigen und verbrückten Nitrats, sowie des ionischen Nitrats ab, wohingegen die Intensität des ionischen Nitrats signifikant zunahm. Folglich fand eine Umwandlung der Nitrat- und Nitrit-Spezies zu ionischem Nitrat statt. Im Bereich des ionischen Nitrats waren ein scharfes Signal bei 1038 cm<sup>-1</sup> sowie eine deutliche Schulter bei 1015 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Während der NO<sub>x</sub>-Desorption wurden in der Gasabfuhr mittels FT-IR-Gasphasenanalyse sowohl NO als auch NO<sub>2</sub> detektiert, jedoch überwog der Anteil an NO (siehe Anhang Abbildung A 20d). Insgesamt wurden bei 100°C 0,047 mmol/g NO<sub>x</sub> desorbiert. Neben der Umwandlung und Desorption der Nitrat- und Nitrit-Spezies wurde eine teilweise Reoxidation des Ceroxids beobachtet. So nahm die Signalintensität der Peroxide deutlich ab und die Signalintensität des Ce-O-Signals zu. Das F<sub>2g</sub>-Signal erfuhr eine Blau-Verschiebung, was ein Hinweis darauf ist, dass die Sauerstoffleerstellen mit ionischem Sauerstoff aufgefüllt wurden. Die Reoxidation des Ceroxids erfolgte dabei durch die Aktivierung von Gasphasen-Sauerstoff, wobei der aktivierte Sauerstoff ebenfalls von der Oberfläche in das Volumen diffundierte.

Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 200°C führte zu einer signifikanten Abnahme des ionischen Nitrats, wohingegen das ionische Nitrat und die zweizähnigen Nitrate an Intensität gewannen. Dementsprechend erfolgte bei 200°C erneut eine Umwandlung von ionischem Nitrit zu ionischem Nitrat und zweizähnigem Nitrat. Im Bereich der zweizähnigen Nitrate waren zwei Signale bei 1533 und 1560 cm<sup>-1</sup> zu erkennen und im Bereich des ionischen Nitrats gewannen die beiden Signale bei 1015 und 1038 cm<sup>-1</sup> weiter an Intensität. Während der NO<sub>x</sub>-Desorption wurden in der Gasabfuhr sowohl NO als auch NO<sub>2</sub> detektiert. Dabei überwog im Vergleich zu NO<sub>2</sub> wiederum der Anteil an NO (siehe Anhang Abbildung A 20d). Bei einer Desorptionstemperatur von 200°C wurden insgesamt 0,039 mmol/g NO<sub>x</sub> desorbiert. Das Ceroxid wurde zudem während der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 200°C weiter reoxidiert. Dies ist anhand einer weiteren Blau-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals sowie einem Intensitätsanstieg des Ce-O-Signals zu erkennen. Dabei erreichte die Fläche des Ce-O-Signals einen Wert von 0,064, was um 0,08 höher ist als nach der reduktiven Vorbehandlung. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich auf 464,8 cm<sup>-1</sup> und

erreichte somit ebenfalls einen höheren Wert als nach der reduktiven Vorbehandlung ( $464,6 \text{ cm}^{-1}$ ). Folglich reichte bei diesem System bereits eine Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  aus, um das Ceroxid über den Anfangszustand hinaus zu reoxidieren. Bei einer  $\text{NO}_x$ -Desorptionstemperatur von  $300^\circ\text{C}$  verloren das ionische Nitrit und das zweizählige Nitrat an Intensität. Das ionische Nitrat hingegen gewann an Intensität, sodass dieses vermutlich durch eine Umwandlung des ionischen Nitrats gebildet wurde. Es wurde vor allem ein Anstieg des Signals bei  $1015 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welches nun nicht mehr nur als Schulter zu erkennen war. Die desorbierte Menge an  $\text{NO}_x$  betrug bei einer Desorptionstemperatur von  $300^\circ\text{C}$  lediglich  $0,004 \text{ mmol/g}$ . Das  $\text{F}_{2g}$ -Signal verschob sich nur leicht zu höheren Wellenzahlen, wohingegen das Ce-O-Signal weiterhin an Intensität gewann und somit neuer Oberflächensauerstoff gebildet wurde.

Erst eine  $\text{NO}_x$ -Desorptionstemperatur von  $400^\circ\text{C}$  führte zu einer Abnahme des ionischen Nitrats. Die verbrückten Nitrate und das ionische Nitrit verloren ebenfalls an Intensität und waren nur noch sehr schwach zu erkennen. Insgesamt wurden  $0,016 \text{ mmol/g NO}_x$  bei  $400^\circ\text{C}$  desorbiert. Der Anteil an NO und  $\text{NO}_2$  in der Gasabfuhr war nun in etwa vergleichbar (siehe Abbildung 20d). Das  $\text{F}_{2g}$ -Signal verschob sich wiederum leicht zu höheren Wellenzahlen und die Ce-O-Signalintensität nahm ebenfalls zu, sodass das Ceroxid leicht reoxidiert wurde.

Bei einer  $\text{NO}_x$ -Desorptionstemperatur von  $500^\circ\text{C}$  waren kaum noch Nitrate und Nitrite zu erkennen. Lediglich das ionische Nitrat war im Raman-Spektrum noch schwach zu sehen. Es wurde erneut eine Blau-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals sowie eine Zunahme der Ce-O-Signalintensität beobachtet. Während der  $\text{NO}_x$ -Desorption bei  $500^\circ\text{C}$  wurden dabei  $0,021 \text{ mmol/g}$  desorbiert. Der Anteil an NO überwog leicht den Anteil an  $\text{NO}_2$  in der Gasabfuhr (siehe Anhang Abbildung A 20d). Insgesamt wurden bis zu einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$   $0,127 \text{ mmol/g NO}_x$  desorbiert, was  $84,7\%$  der eingespeicherten  $\text{NO}_x$ -Menge entspricht.

### 7.3.5 Diskussion des $\text{NO}_x$ -Desorptionsverhaltens

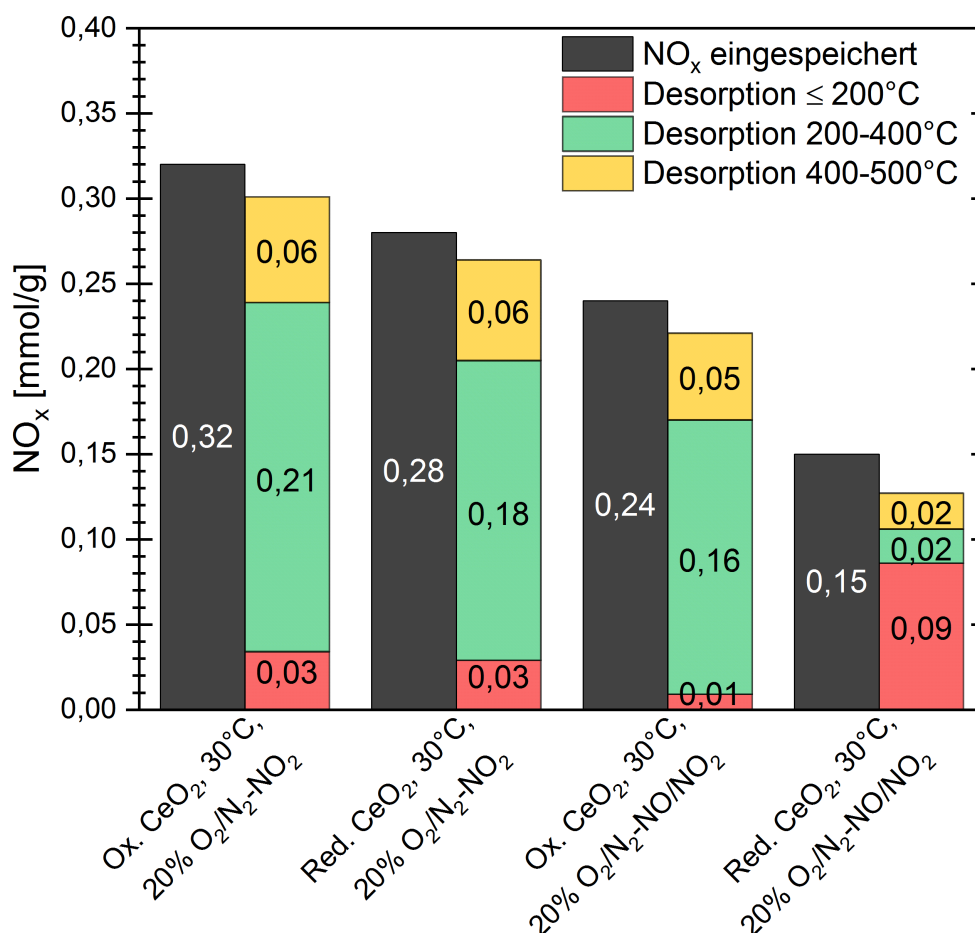
In Tabelle 9 sind die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität der  $\text{NO}_2$ - und NO/ $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das oxidativ und reduktiv behandelte Ceroxid und die dazugehörigen Mengen an desorbierten  $\text{NO}_x$  bei der jeweiligen Desorptionstemperatur sowie die gesamte Menge an  $\text{NO}_x$ , die bis  $500^\circ\text{C}$  desorbiert war, zusammengefasst. Die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazitäten des oxidativ und reduktiv behandelten Ceroxids und die desorbierten Mengen an  $\text{NO}_x$  in den Bereichen  $30\text{--}200^\circ\text{C}$ ,  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  und für  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  sind außerdem in Abbildung 55 dargestellt.

**Tabelle 9:**  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität bei  $30^\circ\text{C}$ , desorbierte Mengen an  $\text{NO}_x$  während der jeweiligen Desorptionstemperatur und gesamte desorbierte Menge an  $\text{NO}_x$  während des Desorptionsprogramms.

Experiment	$\text{NO}_x$ - Speicher- kapazität [mmol/g]	$\text{NO}_x$ - Desorption $100^\circ\text{C}$ [mmol/g]	$\text{NO}_x$ - Desorption $200^\circ\text{C}$ [mmol/g]	$\text{NO}_x$ - Desorption $300^\circ\text{C}$ [mmol/g]	$\text{NO}_x$ - Desorption $400^\circ\text{C}$ [mmol/g]	$\text{NO}_x$ - Desorption $500^\circ\text{C}$ [mmol/g]	$\text{NO}_x$ - Desorption gesamt [mmol/g]
Ox. $\text{CeO}_2$ , $30^\circ\text{C}$ , 20% $\text{O}_2/\text{N}_2\text{-NO}_2$	0,32	0,029	0,005	0,069	0,136	0,062	0,301
Red. $\text{CeO}_2$ , $30^\circ\text{C}$ , 20% $\text{O}_2/\text{N}_2\text{-NO}_2$	0,28	0,017	0,012	0,050	0,126	0,059	0,264
Ox. $\text{CeO}_2$ , $30^\circ\text{C}$ , 20% $\text{O}_2/\text{N}_2\text{-NO/NO}_2$	0,24	0,006	0,003	0,042	0,119	0,051	0,221
Red. $\text{CeO}_2$ , $30^\circ\text{C}$ , 20% $\text{O}_2/\text{N}_2\text{-NO/NO}_2$	0,15	0,047	0,039	0,004	0,016	0,021	0,127

Da die leichten Dieselfahrzeuge eine maximale Abgastemperatur von etwa  $350^\circ\text{C}$  erreichen, sollte idealerweise bis zu dieser Temperatur das gesamte  $\text{NO}_x$  wieder aus dem passiven  $\text{NO}_x$ -Adsorber freigesetzt werden.<sup>[11, 33]</sup> Gleichzeitig sollte  $\text{NO}_x$  bis  $200^\circ\text{C}$  lediglich eingespeichert und nicht freigesetzt werden, um dann ab  $200^\circ\text{C}$  mittels SCR-Katalysator behandelt zu werden. Bei allen Experimenten desorbierte jedoch ein Teil des  $\text{NO}_x$  bereits unter  $200^\circ\text{C}$ . Bei der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung betrug die desorbierte Menge an  $\text{NO}_x$  bis zu einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$   $0,03 \text{ mmol/g}$ , unabhängig davon, ob die Probe oxidativ oder reduktiv behandelt wurde. Dies entspricht  $9,4\%$  der eingespeicherten  $\text{NO}_x$ -Menge für das

oxidativ behandelte und 10,7% für das reduktiv behandelte Ceroxid. Die reduktive Behandlung des Ceroxids führte beim Experiment der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung dazu, dass bei  $\leq 100^\circ\text{C}$  eine geringere Menge an  $\text{NO}_x$  desorbierte und im Bereich von  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  die Menge an desorbiertem  $\text{NO}_x$  größer war als beim oxidativ behandelten Ceroxid. Dementsprechend wäre für Temperaturen unter  $200^\circ\text{C}$  bei der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung eine reduktive Vorbehandlung des Ceroxids vorzuziehen. Jedoch liegt bei einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  im Abgas ausschließlich  $\text{NO}$  vor.<sup>[11]</sup> Bei der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid desorbierten  $0,01\text{ mmol/g}$   $\text{NO}_x$ , was 4,2% der eingespeicherten  $\text{NO}_x$ -Menge entspricht. Wurde das Ceroxid vor der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung jedoch reduktiv behandelt, stieg die desorbierte Menge an  $\text{NO}_x$  bis  $200^\circ\text{C}$  auf einen Wert von  $0,09\text{ mmol/g}$  an. Folglich wären beim reduktiv vorbehandelten Ceroxid 60% des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  bereits desorbiert, bevor der SCR-Katalysator die Abgasbehandlung übernommen hätte. Dies ist darauf zurück zu führen, dass das  $\text{NO}$  vorwiegend als Nitrit in das Ceroxid eingespeichert wurde (siehe Abbildung 46). Das Nitrit wechselwirkt mit dem Ceroxid schwächer als das Nitrat, sodass es bereits bei niedrigeren Temperaturen wieder freigesetzt wird. Bei der Freisetzung des Nitrits entsteht vorwiegend  $\text{NO}$ , was anhand der FT-IR-Gasphasenanalyse (siehe Abbildung 20d) zu sehen ist. Bei der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid wurde das Nitrit während der Einspeicherung in Nitrat umgewandelt (siehe Abbildung 45). Folglich wäre eine oxidative Vorbehandlung des Ceroxids bei der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung vorzuziehen, um die desorbierte Menge an  $\text{NO}_x$  bei Temperaturen unter  $200^\circ\text{C}$  möglichst gering zu halten.



**Abbildung 55:**  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazitäten der  $\text{NO}_2$ - und  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das oxidativ und reduktiv behandelte Ceroxid, sowie die desorbierten Mengen an  $\text{NO}_x$  in den Bereichen  $\leq 200^\circ\text{C}$ ,  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  und  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ .

Wie bereits erwähnt wurde, sollte ein Großteil des  $\text{NO}_x$  im Bereich von  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  desorbieren. Diese Bedingung wird für die  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das oxidativ und reduktiv behandelte Ceroxid, sowie für die  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung

in das oxidativ behandelte Ceroxid weitgehend erfüllt. Nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid desorbierten im Bereich von 200–400°C 0,20 mmol/g NO<sub>x</sub>. Dies entspricht 62,5% der eingespeicherten NO<sub>x</sub>-Menge. Wurde das NO<sub>2</sub> in das reduktiv behandelte Ceroxid eingespeichert, so desorbierten im Bereich von 200–400°C 0,18 mmol/g NO<sub>x</sub>, was 64,3% der eingespeicherten NO<sub>x</sub>-Menge entspricht. Demzufolge hatte die Vorbehandlung bei der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung keinen signifikanten Effekt auf die desorbierte NO<sub>x</sub>-Menge. Bei der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung nach der oxidativen Vorbehandlung wurden im Bereich von 200–400°C 0,16 mmol/g NO<sub>x</sub> und somit 66,7% der eingespeicherten NO<sub>x</sub>-Menge desorbiert. Die desorbierte NO<sub>x</sub>-Menge hatte somit die gleiche Größenordnung wie nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Großteil der Nitrite während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung zu Nitraten umgewandelt wurde. Dabei wurden die meisten Nitrate auf dem Ceroxid bei Temperaturen zwischen 300°C und 400°C freigesetzt. Wurde das Ceroxid vor der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung hingegen reduktiv behandelt, wurden nur wenige Nitrate gebildet, sodass im Bereich von 200–400°C lediglich 0,02 mmol/g NO<sub>x</sub> (13,3% des eingespeicherten NO<sub>x</sub>) desorbierten. Zusammengefasst waren bis zu einer Temperatur von 400°C 74,7% und 73,2% des eingespeicherten NO<sub>x</sub> nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das oxidativ und reduktiv behandelte Ceroxid desorbiert. Nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das oxidativ und reduktiv behandelte Ceroxid wurden 70,8% und 70,7% des eingespeicherten NO<sub>x</sub> freigesetzt. Demzufolge war das Ceroxid nach einer Desorptionstemperatur von 400°C noch nicht vollständig regeneriert und es lagen weiterhin stabile NO<sub>x</sub>-Spezies im Ceroxid vor.

Bei 400–500°C wurde zwar nochmals bei allen Proben NO<sub>x</sub> desorbiert, jedoch war auch dann noch nicht das gesamte eingespeicherte NO<sub>x</sub> freigesetzt. Die desorbierte Menge an NO<sub>x</sub> im Bereich von 400–500°C betrug nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung sowohl für das oxidativ als auch reduktiv behandelte Ceroxid 0,06 mmol/g (18,7% und 21,4% des eingespeicherten NO<sub>x</sub>). Nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid desorbierten bei 400–500°C 0,05 mmol/g NO<sub>x</sub> (20,8% des eingespeicherten NO<sub>x</sub>), wohingegen nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das reduktiv behandelte Ceroxid lediglich 0,02 mmol/g NO<sub>x</sub> (13,3% des eingespeicherten NO<sub>x</sub>) desorbierten.

Werden die desorbierten Mengen an NO<sub>x</sub> aus der Gasphasen-Analyse mit der Abnahme der Nitrat- und Nitrit-Flächen aus der Raman-Spektroskopie verglichen, fällt auf, dass diese nicht miteinander korrelieren. Während bei einer Desorptionstemperatur von 300°C 17–22% des eingespeicherten NO<sub>x</sub> nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das oxidativ und reduktiv behandelte Ceroxid, sowie nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid freigesetzt wurden (siehe Tabelle 9), nahmen die Flächen der Nitrat- und Nitrit-Spezies entweder zu oder nur geringfügig ab (siehe Abbildungen 51d, 52d und 53d). So kann zum Teil auch die Zunahme von Nitrat-Spezies nicht mit der Abnahme anderer NO<sub>x</sub>-Spezies erklärt werden (siehe z.B. Abbildung 51d, 300°C). Folglich wurden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie nicht alle NO<sub>x</sub>-Spezies erfasst. Zudem ist zu beachten, dass für die verschiedenen NO<sub>x</sub>-Spezies in der Raman-Spektroskopie die Querschnitte nicht bekannt sind. Je größer der Querschnitt der NO<sub>x</sub>-Spezies ist, umso größer sollte die Intensitätsänderung in den Raman-Spektren sein, wenn sich die Menge der NO<sub>x</sub>-Spezies verändert. Unterschiedliche Querschnitte verursachen somit unterschiedliche Flächenänderungen, trotz gleicher Mengenänderung. Dies führt dazu, dass die ermittelten Flächen der Nitrat- und Nitrit-Spezies nur schwer miteinander vergleichbar sind und daher bei der Interpretation Vorsicht geboten ist.

Die Nitrat- und Nitrit-Spezies wiesen unterschiedliche Stabilitäten auf. Das verbrückte Nitrat war bis zu einer Temperatur von 300°C stabil. Ab 300°C wurde eine Rot-Verschiebung des verbrückten Nitrats beobachtet und die Intensität nahm etwas ab. Eine Rot-Verschiebung der Bande kann auf eine zunehmende Reoxidation des Ceroxids zurückgeführt werden. Bei 400°C war das verbrückte Nitrat fast vollständig verschwunden (siehe Abbildungen 51b, 52b und 53b). Eine Rot-Verschiebung mit steigender Temperatur wurde ebenfalls bei den zweizähnigen Nitraten beobachtet. Die zweizähnigen Nitrate gewannen ab 100°C an Intensität. Dabei bildete sich zunächst das zweizähnige Nitrat III bei 1557 cm<sup>-1</sup><sup>[126]</sup>, dessen Intensität bis zu einer Temperatur von 300°C anstieg. Bei 400°C nahm die Intensität wieder deutlich ab (siehe Abbildungen 51b, 52b, 53b und 54b). Eine Zunahme der Signalintensität des zweizähnigen Nitrats II bei etwa 1581 cm<sup>-1</sup><sup>[126]</sup> wurde ab einer Temperatur von 200°C (siehe Abbildung 52b) beobachtet. Diese stieg kontinuierlich bis 400°C an, um dann bei 500°C wieder vollständig zu verschwinden (siehe Abbildungen 51b, 52b und 53b). Über das



---

zweizählige Nitrat I kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, da das Signal sich mit dem verbrückten Nitrat überschneidet. Dies ist anhand der Asymmetrie des verbrückten Nitrat-Signals bei  $1622\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen hin zu erkennen (siehe Abbildung 51b). Das ionische Nitrit war bei tiefen Temperaturen ( $30^\circ\text{C}$ ) stabil. Eine hohe Konzentration an ionischem Nitrit führte jedoch in Gegenwart von Sauerstoffquellen zum Teil zu einer Umwandlung des ionischen Nitrits zu Nitrat (siehe Abbildung 45). Höhere Temperaturen begünstigten ebenfalls die Umwandlung des ionischen Nitrits zu Nitraten (siehe Abbildungen 49c, 53b und 54b). Spätestens ab  $200^\circ\text{C}$  wurde jedoch eine stetige Abnahme des ionischen Nitrits beobachtet (siehe Abbildungen 51b, 52b, 53b und 54b). Das einzählige Nitrat wurde bei  $30^\circ\text{C}$  gebildet und zeigte einen Intensitätsanstieg bis  $200^\circ\text{C}$ . Anschließend nahm die Intensität mit steigender Temperatur ab, wobei die größte Abnahme bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  beobachtet wurde (siehe 51b, 52b und 53b).

Im Bereich des ionischen Nitrats ( $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ ) konnten mit steigender Temperatur mehrere Signale ausfindig gemacht werden. Mehrere Signale im Bereich von  $950\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$  wurden ebenfalls von Sergent *et al.* in ihrer Arbeit beobachtet, wobei sie das Signal bei  $1042\text{ cm}^{-1}$  ionischem Nitrat und das Signal bei  $1008\text{ cm}^{-1}$  zweizähligen Nitrat II ( $\nu_{\text{sym}}(\text{NO}_2)$ ) zuordneten.<sup>[126]</sup> Obwohl Sergent *et al.* noch zwei weitere Signale in dem Bereich zur Anpassung ihrer experimentellen Daten verwendeten, wurden diese Signale keiner Spezies zugeordnet. Wird angenommen, dass eine Rot-Verschiebung der  $\nu(\text{NO})$ -Schwingung des zweizähligen Nitrats II ( $1578\text{ cm}^{-1}$  zu  $1561\text{ cm}^{-1}$ ) von einer Blau-Verschiebung der  $\nu_{\text{sym}}(\text{NO}_2)$ -Schwingung des zweizähligen Nitrats II ( $1002\text{ cm}^{-1}$  zu  $1013\text{ cm}^{-1}$ ) begleitet ist, kann eine gute Korrelation zwischen dessen Intensitäten gefunden werden (siehe Abbildungen 51b, 52b, 53b und 54b). Demzufolge sollte das Signal bei etwa  $1002\text{--}1013\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls von zweizähligen Nitrat II abstammen. Da noch weitere Signale im Bereich von  $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurden, könnten diese ebenfalls von  $\nu_{\text{sym}}(\text{NO}_2)$ -Schwingungen weiterer Nitrat-Spezies außer dem ionischen Nitrat abstammen. Eine genaue Aussage war jedoch auf Grund der Verschiebungen der Signale in Abhängigkeit des Oxidationszustandes des Ceroxids und der Überschneidung der Signale stark erschwert. Folglich wurde nur eine Aussage über die gesamte Fläche im Bereich von  $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$  getroffen. Da das ionische Nitrat vermutlich den Hauptanteil der Gesamtfläche ausmachen sollte, wurde diese dem ionischen Nitrat zugeschrieben. Die Gesamtfläche des Bereiches  $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$  wies bis zu einer Temperatur von einschließlich  $300^\circ\text{C}$  nur geringe Veränderungen auf. Erst ab einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  wurde eine signifikante Abnahme beobachtet. Bei einer  $\text{NO}_x$ -Desorptionstemperatur von  $500^\circ\text{C}$  war die Fläche schließlich fast auf 0 zurückgegangen (siehe Abbildungen 51b, 52b und 53b). Demzufolge war das ionische Nitrat bis zu einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  stabil und die Stabilität nahm anschließend mit zunehmender Temperatur ab.

---

## 7.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

---

In diesem Kapitel wurden der  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_2$ -Speichermechanismus in Ceroxid, sowie das  $\text{NO}_x$ -Desorptionsverhalten untersucht. Für die Untersuchungen wurde die Raman-Spektroskopie mit der FT-IR-Gasphasen-Spektroskopie kombiniert. Außerdem wurde nach der Vorbehandlung,  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung und der jeweiligen Desorptionstemperatur ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Mit Hilfe der spektroskopischen Daten wurden schließlich die vorgeschlagenen Reaktionswege analysiert und kritisch diskutiert. Weiterhin wurden basierend auf den Ergebnissen neue Reaktionswege postuliert. Abschließend wurde das Desorptionsverhalten untersucht und die Stabilität und Umwandlung der Nitrat- und Nitrit-Spezies diskutiert.

Um den Einfluss der Defekte auf die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung zu analysieren, wurden die Proben vor der  $\text{NO}_x$ -Exposition oxidativ oder reduktiv vorbehandelt. Im Falle der  $\text{NO}_2$ -Exposition hatte die Vorbehandlung auf die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität keinen signifikanten Effekt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass  $\text{NO}_2$  ein starkes Oxidationsmittel ist und die Ceroxid-Oberfläche schnell reoxidiert. Durch die Reoxidation wurde Oberflächensauerstoff und  $\text{NO}$  gebildet, welches wiederum auf der Ceroxid-Oberfläche adsorbierte. Im Gegensatz dazu hatte die Vorbehandlung auf die  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung einen dramatischen Effekt. So führte eine reduktive Vorbehandlung, im Vergleich zur oxidativen Vorbehandlung, zu einer um 38% geringeren  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität.

Die Raman-Spektren zeigten eine Beteiligung des Oberflächensauerstoffs ( $\text{Ce-O}$ ),<sup>[71]</sup> welche vorher nicht durch andere

spektroskopische Methoden beobachtet wurden. Wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, spielt dieser Oberflächensauerstoff auf dem Ceroxid eine Schlüsselrolle bei der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung. Dabei wird das  $\text{NO}_x$  durch die Reaktion des  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  mit Oberflächensauerstoff eingespeichert (siehe Gleichungen 17 und 21). Demzufolge ist die Fähigkeit des Cers seinen Oxidationszustand zu ändern und Defekte im Ceroxid-Gitter zu bilden für die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung essentiell. Eine höhere Menge an Sauerstoffleerstellen vor der  $\text{NO}_x$ -Exposition resultierte hingegen in einer geringeren  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität. Folglich war die Anwesenheit von Sauerstoffleerstellen für die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung kontraproduktiv, solange kein brauchbares Oxidationsmittel zur Heilung dieser anwesend war. Weiterhin führte eine höhere Menge an Hydroxiden nicht zu einer höheren  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität. Dies deutet wiederum auf eine vernachlässigbare Rolle der Hydroxide in der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung hin.

Da die Raman-Spektren nicht nur Informationen über die Ceroxid-Oberflächenstruktur, sondern ebenfalls über das Volumen liefern, konnte darauf geschlossen werden, dass während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung nicht nur die Oberfläche, sondern auch das Volumen beteiligt war. Die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung in das Ceroxid führte auf Grund der Bildung von Sauerstoffleerstellen im Volumen zu einer Gitterausdehnung und somit zu einer Rot-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals. Wie anhand der zeitabhängigen Raman-Spektren gezeigt werden konnte, war die Rot-Verschiebung von dem Verbrauch des Oberflächensauerstoffs abhängig. So lange Oberflächensauerstoff verbraucht wurde, wurde eine fortschreitende Rot-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals beobachtet. Sobald jedoch der Oberflächensauerstoff auf Grund einer Reoxidation der Ceroxid-Oberfläche wieder gebildet wurde, pausierte die Rot-Verschiebung. Demzufolge resultierte der Verbrauch von Oberflächensauerstoff in einer Diffusion des ionischen Sauerstoffs aus dem Volumen an die Oberfläche. Somit konnten die Experimente eine Korrelation zwischen der  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität, dem Verbrauch an Oberflächensauerstoff und der Rot-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals aufklären.

Im Falle der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Exposition von oxidativ vorbehandeltem Ceroxid wurden neue Reaktionswege beobachtet. Diese beschreiben eine Aktivierung des Gasphasen-Sauerstoffs für die Umwandlung des ionischen Nitrits. Da die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität in Abwesenheit von Gasphasen-Sauerstoff deutlich abnahm und keine Umwandlung des ionischen Nitrits beobachtet wurde, muss der Gasphasen-Sauerstoff eine Schlüsselrolle bei der  $\text{NO}$ -Einspeicherung in Ceroxid spielen und auf der Ceroxid-Oberfläche aktiviert werden. Da während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung jedoch keine Korrelation zwischen den Peroxiden und der Menge an gebildeten Nitraten und Nitriten gefunden wurde, konnte die aktivierte Sauerstoff-Spezies kein Peroxid sein. Folglich sind die Peroxide während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung lediglich Zuschauer und der Gasphasen-Sauerstoff wird auf anderem Wege aktiviert. Dieser aktivierte Sauerstoff führt dann zu einer Umwandlung des ionischen Nitrits und zur Reoxidation der Ceroxid-Oberfläche. Eine solche Sauerstoff-Aktivierung wurde jedoch nicht am Anfang der Reaktion beobachtet, sodass diese Aktivierung wahrscheinlich vom Zustand der Ceroxid-Oberfläche abhängt.

Bei dem Desorptionsverhalten spielte es eine große Rolle, in welcher Form das  $\text{NO}_x$  eingespeichert wurde. Wurde z. B.  $\text{NO}/\text{NO}_2$  fast ausschließlich in Form von Nitriten auf reduziertem Ceroxid eingespeichert (siehe Abbildung 54d), so wurde ein Großteil des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  bereits bei Temperaturen  $\leq 200^\circ\text{C}$  freigesetzt (siehe Abbildung 55 [Red.  $\text{CeO}_2$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 20%  $\text{O}_2/\text{N}_2$ - $\text{NO}/\text{NO}_2$ ]). Ein Teil der Nitrite wurde jedoch gleichzeitig zu Nitraten umgewandelt (siehe Abbildung 54d). In welchem Ausmaß es zu einer Umwandlung der Nitrite kam, hing gleichzeitig von dem Zustand der Ceroxid-Probe ab. War vor der  $\text{NO}_x$ -Desorption eine große Konzentration an Nitriten vorhanden (siehe Abbildung 53d), so wurden diese vermutlich vorwiegend zu Nitraten umgewandelt und die desorbierte Menge an  $\text{NO}_x$  bei Temperaturen  $\leq 200^\circ\text{C}$  war gering (siehe Abbildung 55 [Ox.  $\text{CeO}_2$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 20%  $\text{O}_2/\text{N}_2$ - $\text{NO}/\text{NO}_2$ ]). Eine genaue Aussage, zu welcher Spezies die Nitrite sich umgewandelt hatten, kann jedoch nicht getroffen werden, da mittels Raman-Spektroskopie nicht alle vorhandenen  $\text{NO}_x$ -Spezies detektiert wurden. Eine Umwandlung von Nitriten zu Nitraten bei höheren Temperaturen wurde bereits von Jones *et al.* mittels DRIFT-Spektroskopie beobachtet.<sup>[24]</sup> Die Nitrate wiesen im Vergleich zu den Nitriten eine höhere Stabilität auf. Ein Großteil der Nitrat-Spezies war bis zu Temperaturen von  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  stabil. Sowohl die  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in oxidativ und reduktiv behandeltes Ceroxid, als auch die  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung in oxidativ behandeltes Ceroxid resultierten vorwiegend in einer  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung über die Bildung von Nitrat-Spezies. Dement-

---

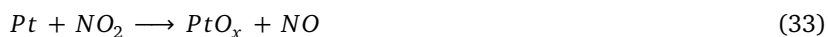
sprechend wurde bei diesen Proben das meiste  $\text{NO}_x$  in einem Bereich von 200–400°C desorbiert, wie es auch für einen passiven  $\text{NO}_x$ -Adsorber erwünscht ist. Die desorbierte Menge an  $\text{NO}_x$  betrug bei den drei Experimenten zwischen 62% und 67% des eingespeicherten  $\text{NO}_x$ . Dabei waren das verbrückte Nitrat, einzähnige Nitrat, zweizähnige Nitrat III und das ionische Nitrat bis zu einer Temperatur von einschließlich 300°C stabil. Das zweizähnige Nitrat II hingegen wurde erst ab einer Temperatur von 200°C gebildet und war bis zu einer Temperatur von einschließlich 400°C stabil. Eine vollständige Regeneration des Ceroxids konnte bis zu einer Temperatur von 500°C jedoch nicht erreicht werden. So verblieben nach der  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 500°C weiterhin 6–8% des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  in der Ceroxid-Probe (siehe Tabelle 9).

Die Anforderungen an einen passiven  $\text{NO}_x$ -Adsorber sind, dass  $\text{NO}_x$  bei Temperaturen <200°C eingespeichert und der passive  $\text{NO}_x$ -Adsorber idealerweise bis zu einer Temperatur von 350°C möglichst vollständig regeneriert wird.<sup>[11]</sup> Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass die Anforderungen teilweise erfüllt werden können, wenn das  $\text{NO}_x$  in Form von Nitraten in Ceroxid eingespeichert wird. Nitrate wurden sowohl bei der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das oxidativ und reduktiv behandelte Ceroxid, als auch der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid gebildet. Jedoch fand die Bildung von Nitraten bei der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid erst statt, nachdem eine kritische Konzentration an Nitriten gebildet wurde und eine Sauerstoffquelle vorhanden war (siehe Abbildung 45c). Demzufolge wäre eine  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung der  $\text{NO}$ -Einspeicherung in das Ceroxid vorzuziehen. Außerdem können in das Ceroxid größere Mengen an  $\text{NO}_2$  als  $\text{NO}$  eingespeichert werden (siehe Tabelle 9), wie es auch schon in der Arbeit von Theis und Lambert beobachtet wurde.<sup>[11]</sup> Bei tiefen Temperaturen liegt jedoch im Abgas des Diesel-Kraftfahrzeugs ausschließlich  $\text{NO}$  vor, sodass versucht wird, das  $\text{NO}$  z. B. mit Hilfe von Edelmetallen zu  $\text{NO}_2$  umzuwandeln. Jedoch findet diese Umwandlung auch mit Edelmetall-beladenem Ceroxid nicht bei 30°C statt.<sup>[23]</sup> Demzufolge erfüllt Ceroxid alleine bei tiefen Temperaturen nur bedingt die Anforderungen an einen passiven  $\text{NO}_x$ -Adsorber. Für tiefe Temperaturen sollte das Ceroxid zudem oxidativ vorbehandelt werden, um die besten Ergebnisse zu erzielen. Eine reduktive Vorbehandlung verringert die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität (siehe Tabelle 9) und führt außerdem durch die geringere Menge an gebildeten Nitrit-Spezies zu einer schlechteren Umwandlung der Nitrite zu Nitraten.

## 8 EM/CeO<sub>2</sub> als passiver NO<sub>x</sub>-Adsorber

In Ceroxid können größere Mengen an NO<sub>2</sub> als NO eingespeichert werden. Da im Abgas vorwiegend NO und nicht NO<sub>2</sub> vorliegt, wird das Ceroxid häufig mit Edelmetallen (EM) beladen, wie z. B. Pt, Pd oder einer Mischung aus beiden.<sup>[7, 11, 13, 15, 20, 23–25, 27, 40]</sup> Die Aufgabe des Edelmetalls ist vor allem NO zu NO<sub>2</sub> zu oxidieren. Die Umwandlung von NO zu NO<sub>2</sub> mit Hilfe des Edelmetalls geschieht jedoch erst ab Temperaturen von über 100°C. Ab welcher Temperatur genau und wie effizient die NO-Umwandlung stattfindet, hängt zudem von mehreren Faktoren ab, wie z. B. von der Zusammensetzung des Systems, dem Partialdruck des Sauerstoffs und der NO-Konzentration.<sup>[23, 159, 160]</sup> Außerdem sollte das Edelmetall für die NO-Umwandlung metallisch vorliegen. In Gegenwart von Sauerstoff wird es jedoch zu einem Edelmetalloxid umgewandelt und je nach Edelmetall, Partikelgröße und System erst wieder bei Temperaturen über 350°C–800°C zu reinem Edelmetall zersetzt.<sup>[130–141]</sup> Bei Edelmetall/Ceroxid-Systemen kommt es zu starken Wechselwirkungen zwischen dem Edelmetall und dem Träger, sodass das Edelmetall mit Hilfe des Ceroxids zu Edelmetalloxid umgewandelt wird. Diese Wechselwirkungen werden auch „strong metal support interaction“ (SMSI) genannt.<sup>[130, 148, 161]</sup> Die Oxidation des Edelmetalls auf dem Ceroxid resultiert in einer Redispersion des Edelmetalls auf dem Träger. Bei einer Reduktion des Edelmetalls sintern die EM-Nanopartikel zu größeren Partikeln. Bei welcher Temperatur der jeweilige Prozess beginnt, hängt von der Partikelgröße des Edelmetalls ab.<sup>[133, 138–141, 160]</sup> So lassen sich kleine Nanopartikel bei tieferen Temperaturen vollständig oxidieren, wohingegen größere EM-Partikel erst bei höheren Temperaturen oxidiert werden und zunächst nur eine äußere Schicht an Edelmetalloxid ausgebildet wird. Der Kern des Partikels hingegen liegt weiterhin als reines Edelmetall vor.<sup>[130, 133, 135, 136]</sup> Erst hohe Temperaturen in synthetischer Luft resultieren in einer vollständigen Oxidation und Redispersion der EM-Partikel.<sup>[130]</sup> Weiterhin führen Nanopartikel des Ceroxids zu einer schnelleren Oxidation des Edelmetalls als große Ceroxid-Partikel.<sup>[137]</sup> Die NO-Umwandlung selbst ist ebenfalls von der Partikelgröße des Edelmetalls abhängig.<sup>[25, 134]</sup> Folglich hängt der Zustand und die Effizienz des Systems von vielen Faktoren ab.

Für das System Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden in der Literatur Reaktionsgleichungen aufgestellt, die die Wechselwirkung von NO<sub>x</sub> und O<sub>2</sub> mit dem Edelmetall beschreiben.<sup>[131, 136, 162]</sup> So wurde beobachtet, dass die Oxidation von Platin zur Bildung von Platinoxid (PtO<sub>x</sub>) und zu einer Redispersion der Platinpartikel (siehe Gleichung 31) führt, wohingegen bei der Zersetzung des Platinoxids metallisches Platin gebildet wird und die Platinpartikel zu größeren Partikeln sintern (siehe Gleichung 32).<sup>[131, 136, 162]</sup> Bei der Wechselwirkung von NO<sub>2</sub> mit Platin wurde eine Oxidation des Platins zu Platinoxid und die Bildung von NO beobachtet (siehe Gleichung 33). Die Wechselwirkung des Platinoxids mit NO hingegen führte zur Reduktion des Platinoxids und zur Bildung von NO<sub>2</sub> (siehe Gleichung 34).<sup>[136, 162]</sup>



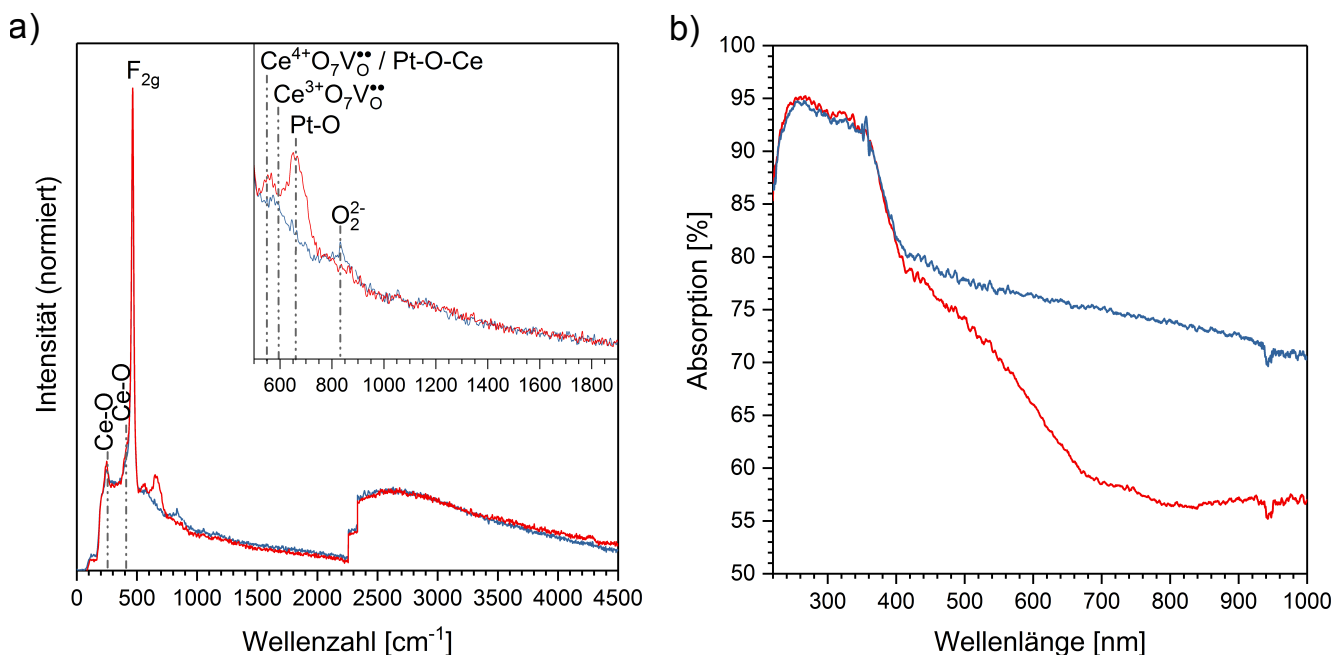
Für das System EM/CeO<sub>2</sub> wurde zwar untersucht, was für einen Einfluss der Sauerstoff auf die EM-Partikel hat,<sup>[100, 131–133, 137–139, 141, 161, 163]</sup> jedoch wurde die NO<sub>x</sub>-Wechselwirkung mit dem EM/CeO<sub>2</sub>-System bisher nur mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht<sup>[23–25, 27, 33, 40, 110]</sup>. Die DRIFT-Spektroskopie liefert jedoch keinerlei Informationen über die EM-Partikel, sondern lediglich über die gebildeten Nitrat- und Nitrit-Spezies auf dem Ceroxid. Mit der Raman-Spektroskopie können hingegen PtO<sub>x</sub>-Spezies erfasst werden. Dadurch kann darauf geschlossen werden, ob ein Teil der Pt-Partikel als PtO<sub>x</sub> oder vorwiegend als metallisches Pt vorliegt.<sup>[100, 132, 161, 163, 164]</sup> Somit kann die Raman-Spektroskopie ebenfalls Informationen darüber liefern, ob die Pt-Partikel auf dem Ceroxid während der NO<sub>x</sub>-Exposition gemäß der beiden Gleichungen 33 und 34 oxidiert oder reduziert werden.

In diesem Kapitel wird die Rolle des Edelmetalls in dem System 1 Gew.-% EM/CeO<sub>2</sub> für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung und -Desorption analysiert und mit dem reinen Ceroxid verglichen. Dabei wird ebenfalls auf die Wechselwirkung des NO<sub>x</sub> mit den Platin-Partikeln eingegangen. Die Volumen- und Oberflächeneigenschaften des EM/CeO<sub>2</sub>-Systems wurden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ( $\lambda=514,5$  nm) *in situ* untersucht. Da die EM/CeO<sub>2</sub>-Proben eine hohe Absorption bei einer Wellenlänge von 514,5 nm aufwiesen und eine Beschädigung der Probe mittels Raman-Laser verhindert werden sollte, wurden alle Untersuchungen mit Hilfe der Fluidized Bed-Methode (siehe Kapitel 5) durchgeführt. Um die Raman-Spektren zudem für Absorptionseffekte zu korrigieren, wurden diese auf das F<sub>2g</sub>-Signal normiert (siehe Kapitel 6). Zusätzlich zu der Raman-Spektroskopie wurde außerdem nach der Vorbehandlung, nach der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung und nach der NO<sub>x</sub>-Desorption im Bereich von 100–500°C in 100°C-Schritten jeweils ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Die UV-Vis-Spektroskopie lieferte dabei zusätzliche Informationen über den Oxidationszustand der EM-Partikel.<sup>[142–145]</sup> Weiterhin wurde die Gasabfuhr mit Hilfe der FT-IR-Gasphasen-Spektroskopie verfolgt, um die eingespeicherte und freigesetzte Menge an NO<sub>x</sub> zu bestimmen. Bevor jedoch die Probe NO<sub>x</sub> ausgesetzt wurde, wurde sie, wie auch schon beim reinen Ceroxid, entweder oxidativ oder reduktiv vorbehandelt (siehe Kapitel 3.7).

## 8.1 Einfluss der Vorbehandlung auf die EM/CeO<sub>2</sub>-Proben

Bevor auf die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in die EM/CeO<sub>2</sub>-Proben eingegangen wird, wird zunächst der Einfluss der Vorbehandlung auf die 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub>- und 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>-Proben untersucht.

### Oxidative und reduktive Vorbehandlung der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe



**Abbildung 56:** UV-Vis- und Raman-Spektren der 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der oxidativen (rot) und reduktiven (blau) Vorbehandlung. a) Raman-Spektren des gesamten gemessenen Bereichs (0–4500 cm<sup>-1</sup>). Die Einfügung zeigt eine vergrößerte Darstellung des Bereichs 500–1900 cm<sup>-1</sup>. b) UV-Vis-Spektren im Bereich von 220–1000 nm.

In Abbildung 56 sind die Raman- und UV-Vis-Spektren nach der oxidativen und reduktiven Vorbehandlung der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe dargestellt. Die Raman-Spektren weisen charakteristische Signale des Ceroxids auf. Bei 464,2 cm<sup>-1</sup> bzw. 464,0 cm<sup>-1</sup> ist die F<sub>2g</sub>-Mode der oxidativ bzw. reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe zu finden.<sup>[53, 69]</sup> Im Vergleich zu den reinen Ceroxid-Proben ist das F<sub>2g</sub>-Signal sowohl nach der oxidativen, als auch reduktiven Vorbehandlung um etwa 0,2–0,3 cm<sup>-1</sup> rotverschoben (siehe z. B. Abbildungen 51c und 52c). Weiterhin waren bei etwa 250 cm<sup>-1</sup> und 407 cm<sup>-1</sup>

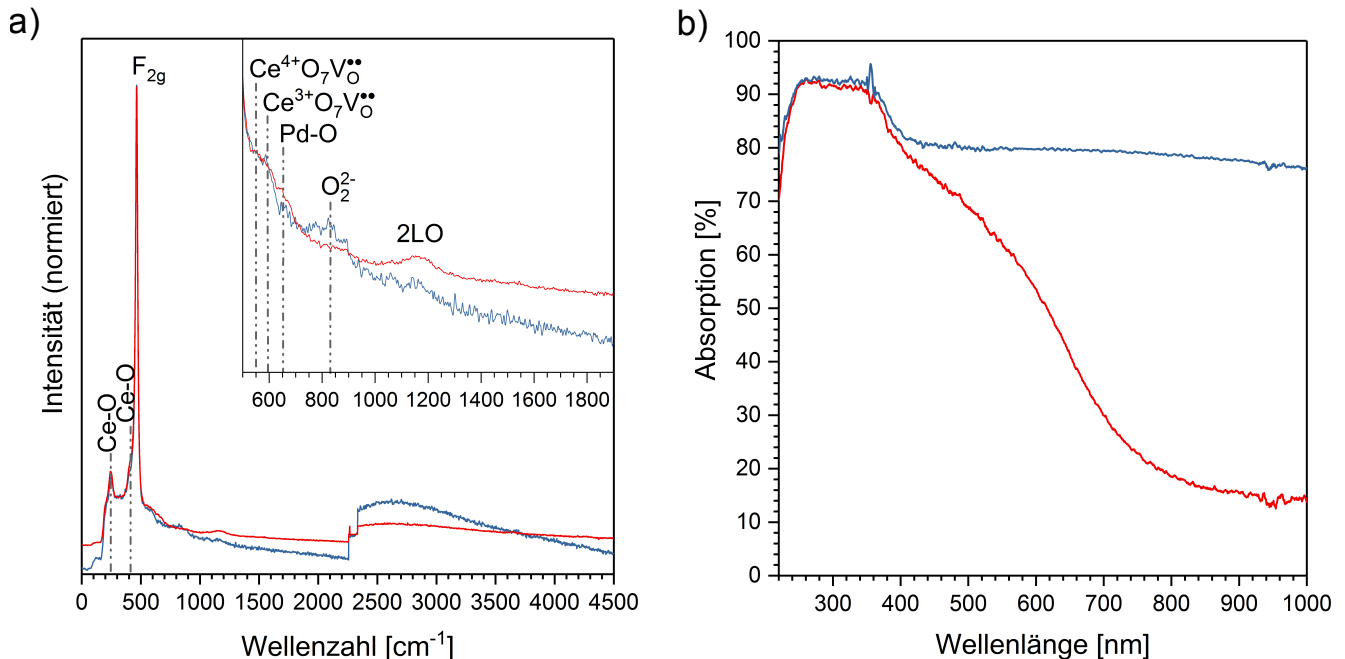
die Ce-O-Oberflächenschwingungen des Ceroxids zu beobachten.<sup>[71]</sup> Während das Signal bei etwa  $250\text{ cm}^{-1}$  für die oxidativ behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe eine Fläche von 0,073 aufwies, nahm die Fläche des Ce-O-Signals nach der reduktiven Vorbehandlung auf 0,043 ab. Bei den reinen Ceroxid-Proben wies das Ce-O-Signal nach der oxidativen und reduktiven Behandlung des Ceroxids Flächen von 0,076 und 0,056 auf. Im Bereich von  $500\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  wurden nach den verschiedenen Vorbehandlungen deutliche Unterschiede beobachtet. In diesem Bereich befinden sich sowohl die Volumendefekte des Ceroxids ( $550\text{ cm}^{-1}$ : Ce<sup>4+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>,  $595\text{ cm}^{-1}$ : Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>)<sup>[52–54, 71]</sup>, als auch das Pt-O-Ce- ( $550\text{ cm}^{-1}$ ) und Pt-O-Signal ( $660\text{ cm}^{-1}$ ) des Platinoxids auf dem Ceroxid.<sup>[100, 132, 161, 163, 164]</sup> Da die Volumendefekt- und Platinoxid-Signale sich überschneiden, können nur eingeschränkt Aussagen über Änderungen der Volumendefekte im Ceroxid getroffen werden. Nach der oxidativen Vorbehandlung lag in der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe Platinoxid vor. Die Platinoxid-Partikel waren dabei über einen Sauerstoff an das Ceroxid gebunden, sodass eine Pt-O-Ce-Bindung ( $550\text{ cm}^{-1}$ ) entstand.<sup>[100, 132, 161, 163]</sup> Die reduktiv behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe wies ebenfalls ein schwaches Signal bei  $660\text{ cm}^{-1}$  auf, sodass auch nach der reduktiven Vorbehandlung geringe Mengen an Platinoxid in der Probe vorlagen. Demzufolge bestand die reduktiv behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe aus einem Gemisch aus metallischem Platin und Platinoxid. Bei der oxidativ behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe kann zudem nicht ausgeschlossen werden, dass nach der oxidativen Vorbehandlung ebenfalls noch metallisches Platin auf der Probe vorlag und diese somit aus einem Gemisch von metallischem Platin und Platinoxid bestand. Die Menge an Platinoxid war jedoch auf Grund der höheren Intensität des Pt-O- und Pt-O-Ce-Signals auf der oxidativ behandelten Probe signifikant höher. Weiterhin wurde nach der reduktiven Vorbehandlung der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe ein Signal bei  $832\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welches von Peroxiden abstammte.<sup>[57, 74]</sup>

Die UV-Vis-Spektren (siehe Abbildung 56b) der oxidativ und reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe weisen zwei starke Absorptionsbanden bei 250 und 350 nm auf. Diese resultieren aus Ladungsübertragungen zwischen O(2p)- und Ce(4f)-Zuständen.<sup>[87, 155]</sup> Bei der oxidativ behandelten Probe wurde außerdem eine breite Absorptionsbande im Bereich von 400–700 nm und eine weitere breite Absorption im Bereich von 400–1000 nm beobachtet. Die breite Absorptionsbande bei 400–700 nm stammt dabei von PtO<sub>x</sub>-Partikeln ab,<sup>[143, 144]</sup> wohingegen eine erhöhte Absorption im Bereich von 400–1000 nm von metallischem Platin herrühren könnte<sup>[143]</sup>. Infolgedessen lag in der oxidativ behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe vermutlich ein Gemisch aus Platinoxid und Platin vor. Das Vorliegen eines solchen Gemisches aus Platinoxid und Platin nach einer oxidativen Behandlung einer Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[138, 139]</sup> Die reduktiv behandelte Probe hingegen wies ausschließlich eine breite Absorption im Bereich von 400–1000 nm auf, sodass mittels UV-Vis-Spektroskopie nur metallisches Platin auf der Probe beobachtet wurde.

Anhand der Raman- und UV-Vis-Spektren ist demnach zu erkennen, dass sowohl nach der oxidativen, als auch nach der reduktiven Vorbehandlung vermutlich ein Gemisch aus metallischem Platin und Platinoxid auf den Proben vorlag. Dabei war der Anteil an Platinoxid nach der oxidativen Vorbehandlung deutlich höher als nach der reduktiven Vorbehandlung. Beide Pt/CeO<sub>2</sub>-Proben wiesen im Vergleich zum reinen Ceroxid eine leichte Rotverschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals im Raman-Spektrum auf. Weiterhin waren die Flächen des Ce-O-Signals bei  $250\text{ cm}^{-1}$  niedriger als beim reinen Ceroxid. Diese beiden Beobachtungen deuten darauf hin, dass mit dem Aufbringen des Platins Sauerstoff sowohl aus der Oberfläche, als auch aus dem Volumen des Ceroxids entfernt und somit das Ceroxid leicht reduziert wurde. So wurde in der Literatur bereits über Experimente<sup>[130, 132]</sup> und DFT-Rechnungen<sup>[137, 165]</sup> gezeigt, dass Sauerstoff aus dem Ceroxid auf das Platin übergeht. Außerdem bildet Platin Bindungen mit dem Oberflächensauerstoff des Ceroxids aus und es entstehen Pt-O-Ce-Bindungen.<sup>[130, 137, 165, 166]</sup> Die reduktive Behandlung führte schließlich zu einer weiteren Reduktion des Ceroxids, wie anhand der Abnahme des Ce-O-Signals und der weiteren Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals zu erkennen ist. Dabei führte die Beladung der Ceroxid-Probe mit Platin jedoch nicht zu einer stärkeren Reduktion des Ceroxid-Volumens als im Falle der reinen Ceroxid-Probe. Sowohl das F<sub>2g</sub>-Signal des reinen Ceroxids als auch der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe waren im Vergleich zur oxidativ behandelten Probe nach der reduktiven Vorbehandlung um  $0,2\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. Lediglich beim Ce-O-Signal konnte ein signifikanter Unterschied beobachtet werden. Die Fläche des Ce-O-Signals der Pt-beladenen Ceroxid-Probe wies nach der reduktiven Vorbehandlung einen signifikant geringeren Wert (0,043) als die reine Ceroxid-Probe (0,056) auf. Eine deutlichere Reduktion der Oberfläche der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe ist zudem anhand des Peroxids zu erkennen,

welches bei der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe intensiver als bei der reduktiv behandelten reinen Ceroxid-Probe war (vergleiche Abbildungen 38a und 56a).

#### Oxidative und reduktive Vorbehandlung der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe



**Abbildung 57:** UV-Vis- und Raman-Spektren der 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der oxidativen (rot) und reduktiven (blau) Vorbehandlung. a) Raman-Spektren des gesamten gemessenen Bereichs (0–4500 cm<sup>-1</sup>). Die Einfügung zeigt eine vergrößerte Darstellung des Bereichs 500–1900 cm<sup>-1</sup>. b) UV-Vis-Spektren im Bereich von 220–1000 nm.

Abbildung 57 zeigt die Raman- und UV-Vis-Spektren nach der oxidativen und reduktiven Vorbehandlung der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe. Die Raman-Spektren sind durch das F<sub>2g</sub>-Signal des Ceroxids dominiert. Dieses zeigte jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Vorbehandlungen. Während sich das F<sub>2g</sub>-Signal nach der oxidativen Vorbehandlung bei 464,3 cm<sup>-1</sup> befand, verschob es sich nach der reduktiven Vorbehandlung nur geringfügig auf 464,2 cm<sup>-1</sup>.<sup>[53, 69]</sup> Im Vergleich dazu befand sich das F<sub>2g</sub>-Signal des reinen Ceroxids bei 464,5 cm<sup>-1</sup> bzw. 464,3 cm<sup>-1</sup> nach der oxidativen bzw. reduktiven Vorbehandlung. Neben dem F<sub>2g</sub>-Signal wurden außerdem die Ce-O-Oberflächenschwingungen (250 cm<sup>-1</sup> und 407 cm<sup>-1</sup>)<sup>[71]</sup>, die Volumendefekte (550 cm<sup>-1</sup>: Ce<sup>4+</sup>O<sub>7</sub>V<sup>••</sup><sub>O</sub>, 595 cm<sup>-1</sup>: Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sup>••</sup><sub>O</sub>)<sup>[52–54, 71]</sup> und das 2LO-Signal (1168 cm<sup>-1</sup>)<sup>[69]</sup> des Ceroxids beobachtet. Das 2LO-Signal war dabei lediglich nach der oxidativen Vorbehandlung deutlich zu beobachten, wohingegen es nach der reduktiven Vorbehandlung nur schwer zu erkennen war. Das Ce-O-Signal bei 250 cm<sup>-1</sup> wurde im Gegenzug dazu in beiden Proben beobachtet. So wies das Ce-O-Signal bei 250 cm<sup>-1</sup> nach der oxidativen Vorbehandlung eine Fläche von 0,070 auf, wohingegen die reduktive Vorbehandlung zu einer Fläche von 0,056 führte. In dem reinen Ceroxid wurden für das Ce-O-Signal Flächen von 0,076 und 0,056 für die oxidativ und reduktiv behandelte Probe beobachtet. Die reduktive Vorbehandlung führte bei der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe außerdem zur Bildung von Peroxiden, wie anhand des Signals bei 830 cm<sup>-1</sup> zu erkennen ist.<sup>[57, 74]</sup> Zusätzlich zu den charakteristischen Ceroxid-Signalen wurde nach der oxidativen Vorbehandlung ein schwaches Signal bei etwa 650 cm<sup>-1</sup> beobachtet, welches PdO zugeordnet werden kann.<sup>[133, 164]</sup> Folglich lag in der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der oxidativen Vorbehandlung Palladiumoxid vor. Da sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und der Untergrund nach der reduktiven Vorbehandlung stark verändert hatten, kann nicht gesagt werden, ob auch in dieser Probe Palladiumoxid vorlag.

Die UV-Vis-Spektren (siehe Abbildung 57b) wiesen die charakteristischen Banden des Ceroxids bei 250 und 350 nm auf, welche Ladungsübertragungen zwischen O(2p)- und Ce(4f)-Zuständen zugeordnet werden.<sup>[87, 155]</sup> Neben diesen Ban-

den wurde nach der oxidativen Vorbehandlung eine breite Absorptionsbande bei 400–800 nm beobachtet. Diese breite Absorptionsbande wurde PdO auf der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe zugeordnet.<sup>[142]</sup> Außerdem war eine weitere Absorption von etwa 14% des eingestrahlt Lichtes bis zu einer Wellenlänge von 1000 nm zu erkennen. Diese wurde auf metallisches Palladium in der Probe zurückgeführt,<sup>[145]</sup> sodass in der oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe sowohl Palladiumoxid als auch metallisches Palladium vorlag. Die reduktiv behandelte Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe wies hingegen ausschließlich eine breite Absorption im Bereich von 400–1000 nm auf, welche von metallischem Palladium abstammt.<sup>[145]</sup>

Wie das Pt hatte auch das Pd einen Einfluss auf das Ceroxid. Das F<sub>2g</sub>-Signal war im Vergleich zum reinen Ceroxid leicht rotverschoben. Die Fläche des Ce-O-Signals war ebenfalls für die oxidativ behandelte Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe etwas geringer (0,070) als für die reine oxidativ behandelte Ceroxid-Probe (0,076). Demzufolge wird auch bei der Pd-beladenen Ceroxid-Probe Sauerstoff aus dem Ceroxid auf das Pd übertragen. Dieser Effekt wurde jedoch ausschließlich für die oxidativ behandelte Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe beobachtet. Insgesamt war der Effekt geringer als bei der Pt-beladenen Ceroxid-Probe. Auf Grund des UV-Vis-Spektrums kann für die oxidativ behandelte Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe geschlossen werden, dass in der Probe sowohl metallisches Palladium als auch PdO vorlag. Dabei dominierte die Absorptionsbande von PdO im Vergleich zum metallischem Pd das Spektrum. Demzufolge sollte der Anteil an PdO in der oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe größer als der Anteil an metallischem Palladium sein. Das PdO-Signal im Raman-Spektrum war hingegen nur schwach zu erkennen und hat somit insgesamt einen deutlich geringeren Querschnitt als das PtO-Signal. Auf Grund des geringen Querschnitts kann daher keine Aussage darüber getroffen werden, ob auf der reduktiv behandelten Probe noch PdO vorliegt. Im UV-Vis-Spektrum ist zwar kein PdO zu erkennen, jedoch war auch kein PtO<sub>x</sub> im UV-Vis-Spektrum der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe zu erkennen, obwohl PtO<sub>x</sub> mittels Raman-Spektroskopie detektiert wurde. Folglich kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch bei der reduktiv behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe ein Gemisch aus metallischem Pd und PdO vorlag.

---

## 8.2 Untersuchung der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in EM/CeO<sub>2</sub>

---

Im Folgenden wird die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in EM/CeO<sub>2</sub> näher untersucht und dabei auf die unterschiedlichen NO<sub>x</sub>-Gasphasen, sowie den Einfluss der unterschiedlichen Vorbehandlungen und des Edelmetalls auf die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung eingegangen.

---

### 8.2.1 NO<sub>2</sub>-Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in oxidativ behandeltes EM/CeO<sub>2</sub>

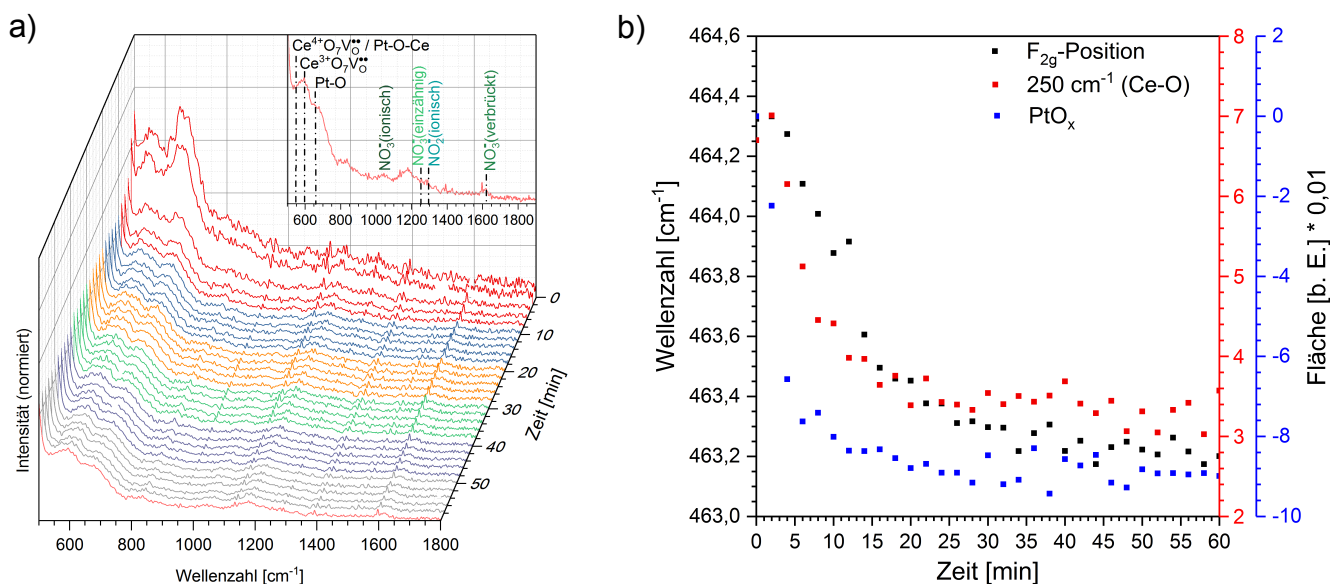
---

#### NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in oxidativ behandeltes Pt/CeO<sub>2</sub>

In Abbildung 58a sind die *in situ*-Raman-Spektren der oxidativ behandelten 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe während der Exposition mit 500 ppm NO<sub>2</sub>/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C dargestellt. Abbildung 58b zeigt hingegen den zeitlichen Verlauf der F<sub>2g</sub>-Position, der Ce-O-Fläche (250 cm<sup>-1</sup>) und der PtO<sub>x</sub>-Flächenänderung, welche mittels Differenzspektren erhalten wurde.

Mit der NO<sub>2</sub>-Exposition verschob sich das F<sub>2g</sub>-Signal zu kleineren Wellenzahlen und die Fläche des Ce-O-Signals (250 cm<sup>-1</sup>) nahm ab (siehe Abbildung 58b). Gleichzeitig wurde eine Abnahme des Pt-O-Ce- (550 cm<sup>-1</sup>) und Pt-O-Signals (660 cm<sup>-1</sup>) sowie eine Zunahme des Defektsignals bei 595 cm<sup>-1</sup> (Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sup>••</sup>) beobachtet (siehe Abbildung 58a). Somit waren sowohl das Ceroxid als auch das PtO<sub>x</sub> an der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung beteiligt. Die Menge an PtO<sub>x</sub> nahm während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung ab, wohingegen die Sauerstofflückenstellen im Ceroxid zunahmen, da der Sauerstoff des Ceroxids für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung verbraucht wurde. Auf Grund des ungenügenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses am Anfang der Reaktion konnten keine Nitrat- oder Nitrit-Signale beobachtet werden. Mit fortschreitender Zeit verbesserte sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis etwas und es konnten schließlich Signale des ionischen (1041 cm<sup>-1</sup>), einzähnigen (1248 cm<sup>-1</sup>) und verbrückten Nitrats (1620 cm<sup>-1</sup>), sowie des ionischen Nitrits (1292 cm<sup>-1</sup>) detektiert werden. Zweizähniges Nitrat wurde hingegen nicht beobachtet. Dies kann jedoch mit dem ungenügenden Signal-zu-Rausch-Verhältnis und den zu kurzen Messzeiten zusammenhängen. Eine Quantifizierung der Nitrat- und Nitrit-Spezies



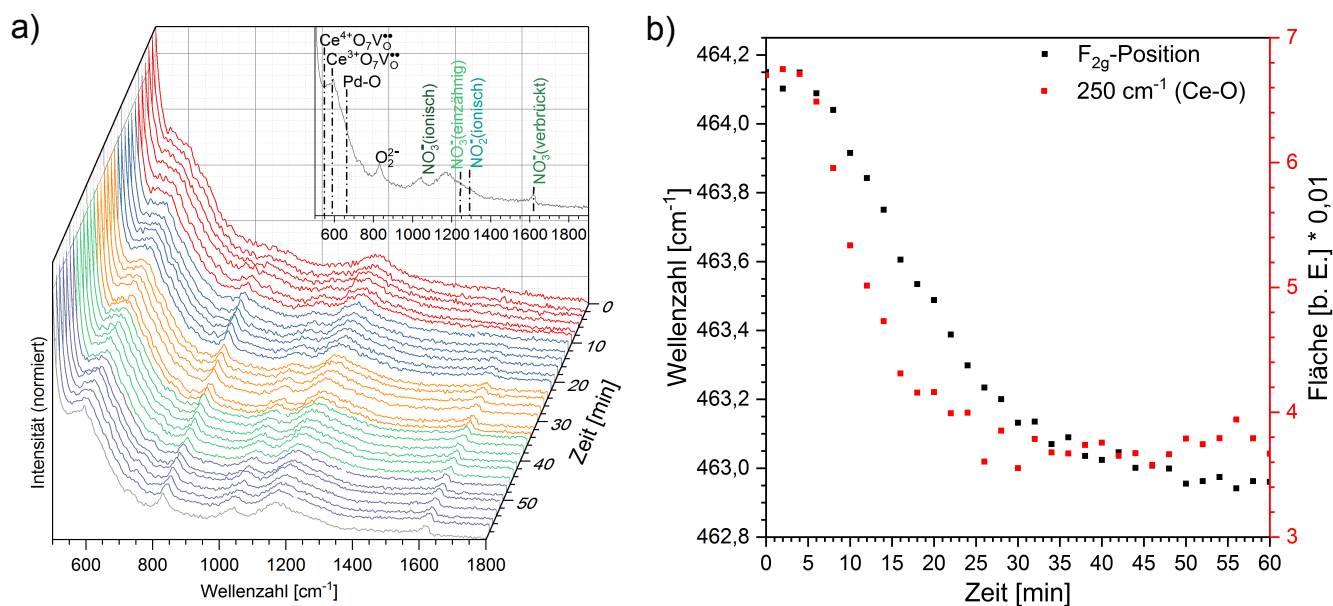


**Abbildung 58:** *In situ*-Raman-Spektren der oxidativ behandelten 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe während der Exposition mit 500 ppm NO<sub>2</sub>/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. a) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Einfügung zeigt das Raman-Spektrum im Bereich von 500–1900 cm<sup>-1</sup> nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition. b) Zeitlicher Verlauf der F<sub>2g</sub>-Position, Ce-O-Fläche (250 cm<sup>-1</sup>) und PtO<sub>x</sub>-Flächenänderung (660 cm<sup>-1</sup>) während der NO<sub>2</sub>-Exposition. Die PtO<sub>x</sub>-Flächenänderung wurde anhand von Differenzspektren erhalten.

erfolgte auf Grund des weiterhin ungenügenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht. Im Gegensatz dazu wurden die zeitlichen Verläufe der F<sub>2g</sub>-Position, der Ce-O-Fläche (250 cm<sup>-1</sup>) und der PtO<sub>x</sub>-Flächenänderung (660 cm<sup>-1</sup>) erfasst (siehe Abbildung 58b). Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich innerhalb von 16 Minuten um -0,8 cm<sup>-1</sup>. Während der restlichen 44 Minuten wurde eine Rot-Verschiebung von lediglich 0,3 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die gesamte Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals betrug somit nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition 1,1 cm<sup>-1</sup>. Die Fläche des Ce-O-Signals (250 cm<sup>-1</sup>) der oxidativ behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nahm in den ersten 16 Minuten ebenfalls deutlich ab (-0,029). Daraufhin verlangsamte sich die Abnahme und bis zum Ende des Experimentes betrug die gesamte Abnahme der Ce-O-Fläche etwa 0,035. Neben der Abnahme der Ce-O-Signalfäche wurde zudem eine Abnahme der PtO<sub>x</sub>-Fläche bei 660 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Dabei erfolgte die Abnahme des PtO<sub>x</sub>-Signals schneller als die der Ce-O-Signalfäche. Das PtO<sub>x</sub>-Signal nahm bereits innerhalb der ersten 10 Minuten um 0,08 ab, wohingegen während der restlichen 50 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition lediglich eine Abnahme von 0,01 beobachtet wurde. Mit Hilfe der Gasphasen-IR-Spektroskopie (siehe Anhang Abbildung A 21a) wurde simultan die eingespeicherte Menge an NO<sub>x</sub> für die oxidativ behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe bestimmt. So betrug die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung 0,38 mmol/g. Wie auch schon beim reinen Ceroxid wurde in der Gasabfuhr nach etwa 20 Minuten zunächst NO detektiert. Anschließend brach nach etwa 25 Minuten NO<sub>2</sub> langsam durch (siehe Abbildung A 21a). Infolgedessen fand während der NO<sub>2</sub>-Exposition eine Umwandlung des NO<sub>2</sub> zu NO statt. Jedoch ist zu beachten, dass auch nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition die NO<sub>x</sub>-Konzentration aus der Gaszufuhr nicht erreicht wurde. Dementsprechend war die oxidativ behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nach einer Stunde NO<sub>2</sub>-Einspeicherung nicht gesättigt.

#### NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in oxidativ behandeltes Pd/CeO<sub>2</sub>

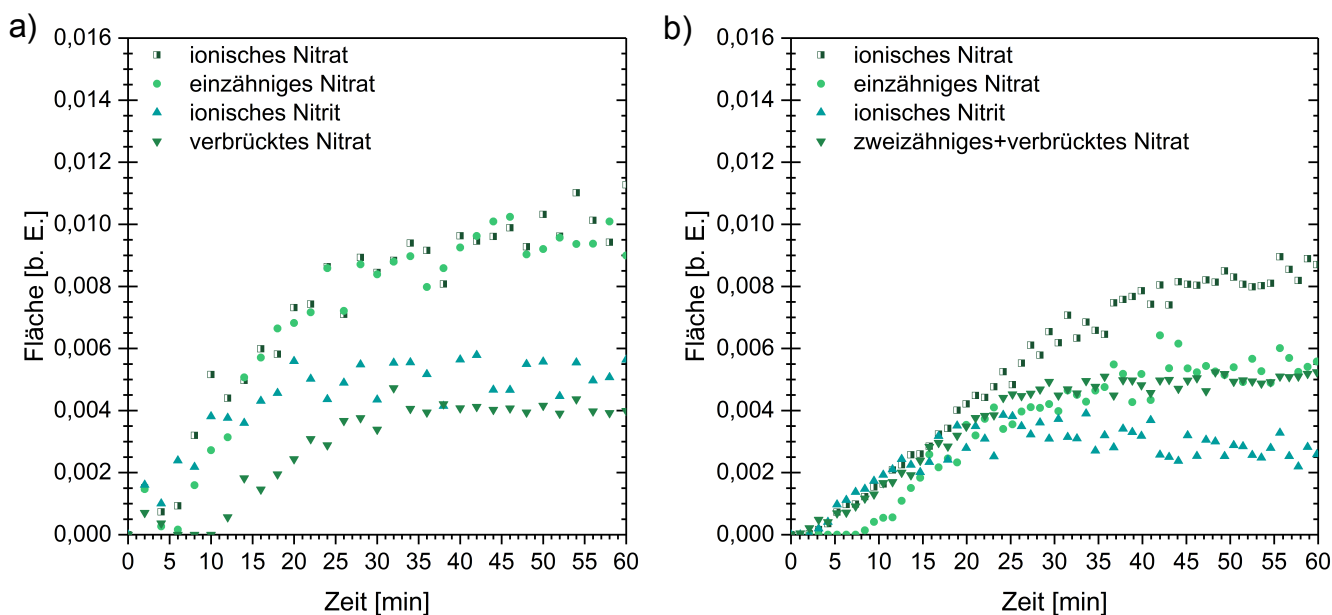
In Abbildung 59a sind die *in situ*-Raman-Spektren der oxidativ behandelten 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe während der Exposition mit 500 ppm NO<sub>2</sub>/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C dargestellt. Weiterhin sind der zeitliche Verlauf der F<sub>2g</sub>-Position und der Fläche des Ce-O-Signals während der NO<sub>2</sub>-Exposition in Abbildung 59b gezeigt. Während der NO<sub>2</sub>-Exposition wurden mehrere Beobachtungen gemacht. Das Signal bei 550 cm<sup>-1</sup>, sowie das Signal bei 660 cm<sup>-1</sup> verloren an Intensität, wohingegen das Signal bei 595 cm<sup>-1</sup> an Intensität gewann (siehe Abbildung 59a). Da das Signal bei 660 cm<sup>-1</sup> PdO zugeordnet



**Abbildung 59:** *In situ*-Raman-Spektren der oxidativ behandelten 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe während der Exposition mit 500 ppm NO<sub>2</sub>/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. a) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Einfügung zeigt das Raman-Spektrum im Bereich von 500–1900 cm<sup>-1</sup> nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition. b) Zeitlicher Verlauf der F<sub>2g</sub>-Position und Ce-O-Fläche (250 cm<sup>-1</sup>) während der NO<sub>2</sub>-Exposition.

wird,<sup>[133, 164]</sup> kann davon ausgegangen werden, dass die Menge an PdO abnimmt. Das PdO-Signal war nach 60 Minuten NO<sub>2</sub>-Exposition jedoch noch nicht vollständig verschwunden, sodass auch nach 60 Minuten NO<sub>2</sub>-Einspeicherung immer noch PdO in der Probe vorlag. Die Intensitätszunahme bei 595 cm<sup>-1</sup> resultierte hingegen aus der Bildung von Sauerstoffleerstellen und der Reduktion von Ce(4+) zu Ce(3+).<sup>[52–54, 71]</sup> Eine Zunahme der Defekte im Ceroxid-Gitter wurde ebenfalls durch die Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals bestätigt (siehe Abbildung 59b). Die ersten 6 Minuten veränderte sich die Position des F<sub>2g</sub>-Signals zwar kaum, jedoch verschob sich das F<sub>2g</sub>-Signal während der darauffolgenden 24 Minuten um -1,0 cm<sup>-1</sup>. In den letzten 30 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition wurde eine Verschiebung von lediglich -0,2 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Bevor jedoch Sauerstoffleerstellen im Volumen gebildet wurden, wurde der Oberflächensauerstoff des Ceroxids für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung verbraucht. Das Ce-O-Signal fing nach 6 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition an abzunehmen. Bis zur 26. Minute wurde eine Flächenabnahme von etwa 0,03 beobachtet. Danach blieb die Intensität des Ce-O-Signals in etwa konstant. Neben der Abnahme der Ce-O-Signalintensität wurde eine Zunahme der Oberflächendefekte über die Bildung von Peroxiden beobachtet (siehe Abbildung 59a). Ein Peroxid-Signal wurde nach 8 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition beobachtet, welches die nächsten Minuten an Intensität gewann und anschließend bis zum Ende des Experimentes nahezu konstant blieb.

Weiterhin wurde auf Grund der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe die Bildung von ionischem (1040 cm<sup>-1</sup>), einzähnigem (1248 cm<sup>-1</sup>) und verbrücktem Nitrat (1620 cm<sup>-1</sup>), sowie ionischem Nitrit (1292 cm<sup>-1</sup>) beobachtet (siehe Abbildung 59a). Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für die Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe besser als für die Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe war, wurden die Flächen der Nitrat- und Nitrit-Signale quantifiziert und mit den Flächen für die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid verglichen (siehe Abbildung 60). Bei der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe zeigten das ionische (1040 cm<sup>-1</sup>) und einzähnige Nitrat (1248 cm<sup>-1</sup>) einen ähnlichen Verlauf. Beide Nitrat-Spezies nahmen bis zur 30. Minute der NO<sub>2</sub>-Exposition auf eine Fläche von etwa 0,0085 zu. Anschließend verlangsamte sich die Intensitätszunahme und das ionische Nitrat erreichte eine Fläche von etwa 0,011, wohingegen das einzähnige Nitrat bis zum Ende des Einspeicherexperimentes eine Fläche von 0,01 erreichte. Das ionische Nitrit nahm in den ersten 20 Minuten auf eine Fläche von etwa 0,005 zu, blieb danach jedoch in etwa konstant. Im Vergleich zu den anderen Nitrat- und Nitrit-Spezies wurde das verbrückte Nitrat die ersten 10 Minuten nicht beobachtet. Anschließend nahm das Signal des verbrückten Nitrats innerhalb der nächsten



**Abbildung 60:** Zeitlicher Verlauf der Nitrat- und Nitrit-Intensitäten der oxidativ behandelten a) 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>- und b) CeO<sub>2</sub>-Probe während der NO<sub>2</sub>-Exposition bei 30°C.

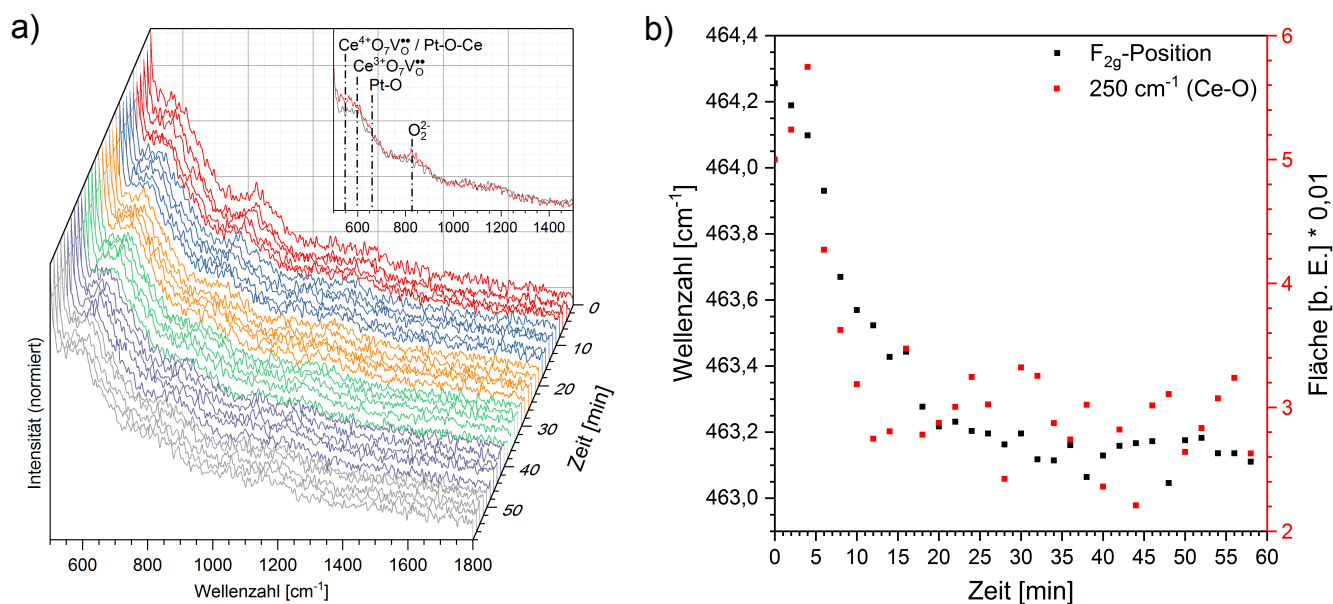
22 Minuten auf eine Fläche von 0,004 zu und veränderte sich daraufhin nicht mehr. Zweizähniges Nitrat wurde bei der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe hingegen nicht beobachtet. Die Verläufe der Nitrat- und Nitrit-Spezies bei der reinen Ceroxid-Probe unterscheiden sich deutlich von den Verläufen der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe. So ähnelten sich die Verläufe des einzähnigen und ionischen Nitrats bei der reinen Ceroxid-Probe nicht und beide Spezies wiesen eine geringere Intensität am Ende des Experimentes auf. Das ionische Nitrit zeigte ein Maximum bei etwa 25 Minuten, bevor es anschließend langsam an Intensität verlor. Eine Intensitätsabnahme des ionischen Nitrits konnte bei der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nicht beobachtet werden. Insgesamt erreichte das ionische Nitrit bei der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe ebenfalls eine höhere Intensität. Die Flächen des verbrückten Nitrats können nicht miteinander verglichen werden, da beim reinen Ceroxid die zweizähnigen Nitrats in der Fläche enthalten sind. Mittels FT-IR-Gasphasenanalyse wurde zudem die NO<sub>x</sub>-Konzentration in der Gasabfuhr analysiert (siehe Anhang Abbildung A 22a). Nach etwa 25 Minuten wurde in der Gasabfuhr NO beobachtet. Die NO-Konzentration stieg dann langsam bis zum Ende des Experiments auf eine Konzentration von etwa 120 ppm an. Das NO<sub>2</sub> brach hingegen nach etwa 35 Minuten durch und erreichte nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung eine Konzentration von 40 ppm. Folglich konnte auch bei der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe eine Umwandlung des NO<sub>2</sub> zu NO beobachtet werden. Allerdings wurde auch nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung die NO<sub>x</sub>-Konzentration aus der Gaszufuhr nicht erreicht und die Probe war folglich nicht mit NO<sub>x</sub> gesättigt. Die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität betrug nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung 0,33 mmol/g.

### 8.2.2 NO<sub>2</sub>-Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in reduktiv behandeltes EM/CeO<sub>2</sub>

#### NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in reduktiv behandeltes Pt/CeO<sub>2</sub>

Abbildung 61a zeigt die *in situ*-Raman-Spektren der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C in die reduktiv behandelte 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe. In Abbildung 61b sind die zeitlichen Verläufe der F<sub>2g</sub>-Position und die Fläche des Ce-O-Signals während der NO<sub>2</sub>-Exposition dargestellt.

Während der NO<sub>2</sub>-Exposition wurden lediglich Veränderungen in der F<sub>2g</sub>-Position, der Ce-O-Intensität bei 250 cm<sup>-1</sup> und der Peroxid-Intensität beobachtet. Dabei wurden die Peroxide bereits nach der reduktiven Vorbehandlung beobachtet und verloren während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung an Intensität. Nach etwa 16 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition waren keine Peroxide mehr zu beobachten. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich innerhalb von 20 Minuten um -1,0 cm<sup>-1</sup>. Dann verlangsamte sich die Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals und bis zum Ende des Einspeicherexperiments betrug die gesamte Rot-Verschiebung 1,1 cm<sup>-1</sup>. Das Ce-O-Signal zeigte ebenfalls in den ersten 20 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition die größte Intensitätsänderung.



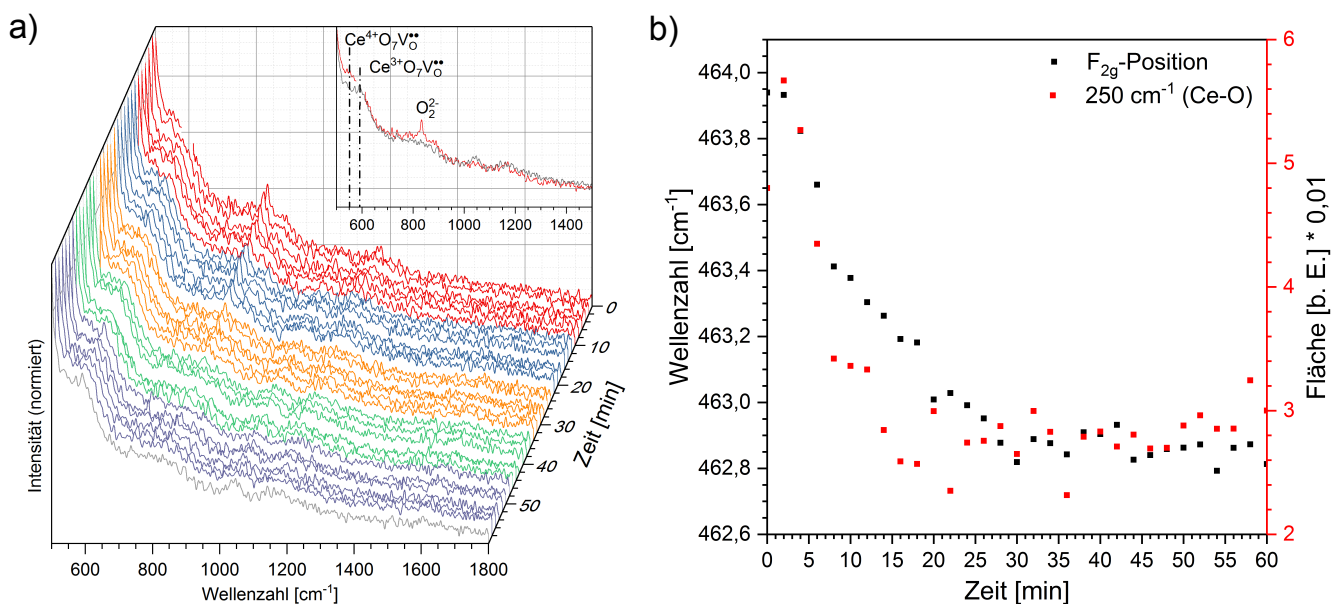
**Abbildung 61:** *In situ*-Raman-Spektren der reduktiv behandelten 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe während der Exposition mit 500 ppm NO<sub>2</sub>/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. a) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Einfügung zeigt das Raman-Spektrum im Bereich von 500–1900 cm<sup>-1</sup> vor und nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition. b) Zeitlicher Verlauf der F<sub>2g</sub>-Position und Ce-O-Fläche (250 cm<sup>-1</sup>) während der NO<sub>2</sub>-Exposition.

gen und verlor in etwa 0,02 an Fläche. Anschließend waren die Veränderungen der Ce-O-Signalintensität nur gering. In der Gasabfuhr wurde nach etwa 20 Minuten NO detektiert, welches bis zur 45. Minute auf eine maximale Konzentration von etwa 200 ppm anstieg und danach langsam wieder abfiel (siehe Anhang Abbildung A 21b). NO<sub>2</sub> brach nach etwa 25 Minuten durch und stieg bis zum Ende des Experiments stetig auf etwa 130 ppm an. Dabei ist zu beachten, dass die NO<sub>x</sub>-Konzentration aus der Gaszufuhr nicht erreicht wurde und die Probe somit nicht gesättigt war. Nach einer Stunde der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die reduktiv behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe betrug die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität 0,32 mmol/g.

#### NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in reduktiv behandeltes Pd/CeO<sub>2</sub>

In Abbildung 62a sind die *in situ*-Raman-Spektren der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C in die reduktiv behandelte 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe dargestellt. Abbildung 62b zeigt die zeitlichen Verläufe der F<sub>2g</sub>-Position und die Fläche des Ce-O-Signals während der NO<sub>2</sub>-Exposition.

Wie auch schon bei der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe konnten bei der reduktiv behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe während der NO<sub>2</sub>-Exposition signifikante Veränderungen für die F<sub>2g</sub>-Position, Ce-O-Signalintensität und Peroxid-Intensität beobachtet werden. Das Peroxid-Signal war dabei bereits vor der NO<sub>2</sub>-Exposition zu sehen und verlor während der NO<sub>2</sub>-Exposition langsam an Intensität. Nach etwa 46 Minuten wurden keine Peroxide mehr beobachtet. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich innerhalb der ersten 30 Minuten um -1,1 cm<sup>-1</sup> und blieb anschließend nahezu konstant bei etwa 462,8 cm<sup>-1</sup>. Die Fläche des Ce-O-Signals nahm hingegen innerhalb der ersten 16 Minuten um etwa 0,02 ab und zeigte daraufhin kaum Intensitätsänderungen. In der Gasabfuhr wurde nach 20 Minuten ein NO-Durchbruch beobachtet (siehe Anhang Abbildung A 22b). Dabei stieg die NO-Konzentration bis zur 45. Minute der NO<sub>2</sub>-Exposition auf etwa 200 ppm an und nahm bis zum Ende des Experimentes nur geringfügig auf 190 ppm ab. NO<sub>2</sub> brach nach etwa 25 Minuten in die Gasabfuhr durch und stieg in den 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition auf eine Konzentration von 75 ppm an. Da die NO<sub>x</sub>-Konzentration aus der Gaszufuhr in den 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung nicht erreicht wurde, war die Probe nach einer Stunde der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung noch nicht gesättigt. Die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität der reduktiv behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe betrug nach einer Stunde 0,28 mmol/g.



**Abbildung 62:** *In situ*-Raman-Spektren der reduktiv behandelten 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe während der Exposition mit 500 ppm NO<sub>2</sub>/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. a) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Einfügung zeigt das Raman-Spektrum im Bereich von 500–1900 cm<sup>-1</sup> vor und nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition. b) Zeitlicher Verlauf der F<sub>2g</sub>-Position und Ce-O-Fläche (250 cm<sup>-1</sup>) während der NO<sub>2</sub>-Exposition.

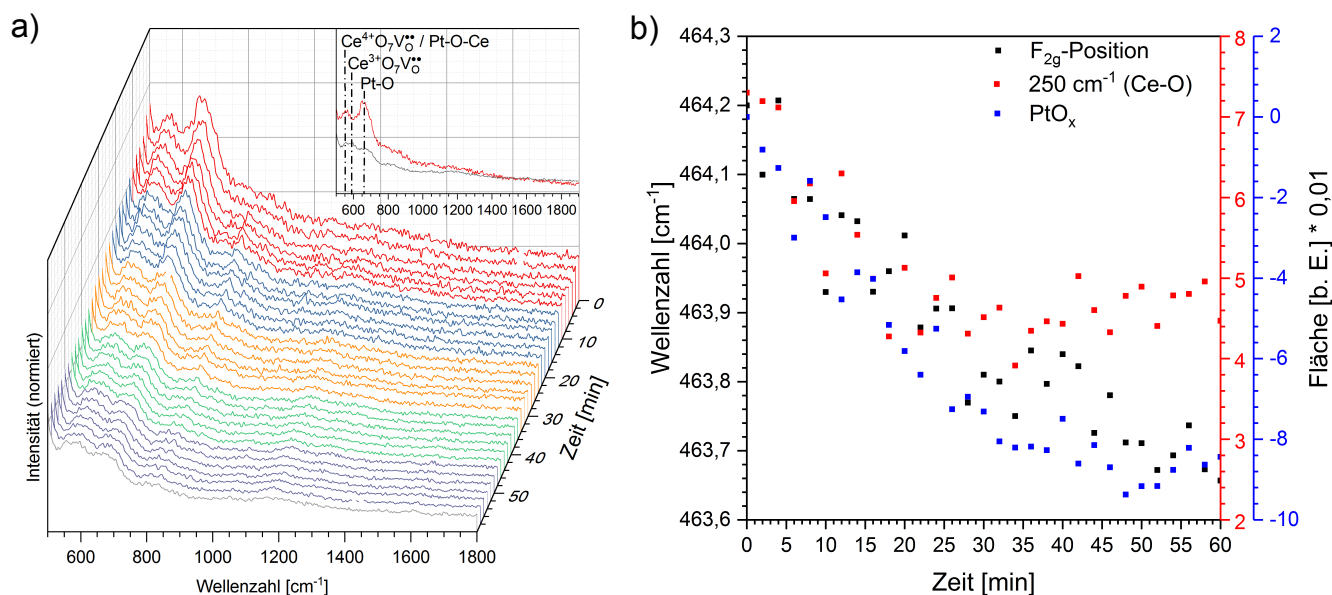
### 8.2.3 NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in oxidativ behandeltes EM/CeO<sub>2</sub>

#### NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in oxidativ behandeltes Pt/CeO<sub>2</sub>

Abbildung 63a zeigt die *in situ*-Raman-Spektren während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C in die oxidativ behandelte 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe, wohingegen Abbildung 63b die zeitlichen Verläufe der F<sub>2g</sub>-Position und Ce-O-Signalfäche zeigt.

Die NO/NO<sub>2</sub>-Exposition führte bei der oxidativ behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe zu Veränderungen der F<sub>2g</sub>-Position, Ce-O-, Pt-O-Ce- und Pt-O-Signalintensität sowie der Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>-Signalintensität. Nitrate und Nitrite konnten hingegen während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung nicht beobachtet werden. Das Pt-O-Signal bei 660 cm<sup>-1</sup> verlor kontinuierlich an Intensität und erreichte auch nach 60 Minuten der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung keinen konstanten Wert. Gleichzeitig zum Pt-O-Signal nahm auch die Intensität des Pt-O-Ce-Signals ab. Demzufolge führte die NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung zur Umwandlung von PtO<sub>x</sub> zu metallischem Pt. Neben der Umwandlung von PtO<sub>x</sub> wurde gleichzeitig Sauerstoff des Ceroxids für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung verbraucht. Die Fläche des Ce-O-Signals nahm während der ersten 30 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition kontinuierlich ab und stieg nach den 30 Minuten wieder langsam an. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich ebenfalls innerhalb der ersten 30 Minuten von etwa 464,2 cm<sup>-1</sup> auf 463,8 cm<sup>-1</sup>. Anschließend blieb die Position des F<sub>2g</sub>-Signals für etwa 10 Minuten konstant. Die letzten 20 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition wurde nochmals eine Rot-Verschiebung um etwa 0,1 cm<sup>-1</sup> auf 463,7 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Wie bereits beim reinen Ceroxid beobachtet wurde, war auch bei der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe die F<sub>2g</sub>-Verschiebung und somit die Diffusion des Gittersauerstoffs aus dem Ceroxid an die Oberfläche von dem Verbrauch des Oberflächensauerstoffs abhängig. Sobald neuer Oberflächensauerstoff an der Oberfläche gebildet wurde, pausierte die Diffusion des Sauerstoffs aus dem Volumen des Ceroxids. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen im Volumen wurde zudem durch einen Intensitätsanstieg des Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>-Signals bei 595 cm<sup>-1</sup> bestätigt. In der Gasabfuhr wurde nach etwa 8 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition ein Durchbruch von NO beobachtet (siehe Anhang Abbildung A 21c). NO stieg bis zur 46. Minute auf eine Konzentration von etwa 370 ppm an und fiel anschließend bis zum Ende des Experimentes auf eine Konzentration von 310 ppm ab. NO<sub>2</sub> brach hingegen nach etwa 20 Minuten in die Gasabfuhr hindurch, erreichte ebenfalls nach 45 Minuten eine maximale Konzentration von etwa 55 ppm und nahm daraufhin die nächsten 15 Minuten





**Abbildung 63:** *In situ*-Raman-Spektren der oxidativ behandelten 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe während der Exposition mit 100 ppm NO<sub>2</sub>/400 ppm NO/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. a) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Einfügung zeigt das Raman-Spektrum im Bereich von 500–1900 cm<sup>-1</sup> vor und nach 60 Minuten der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition. b) Zeitlicher Verlauf der F<sub>2g</sub>-Position, Ce-O-Fläche (250 cm<sup>-1</sup>) und PtO<sub>x</sub>-Flächenänderung (660 cm<sup>-1</sup>) während der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition. Die PtO<sub>x</sub>-Flächenänderung wurde anhand von Differenzspektren erhalten.

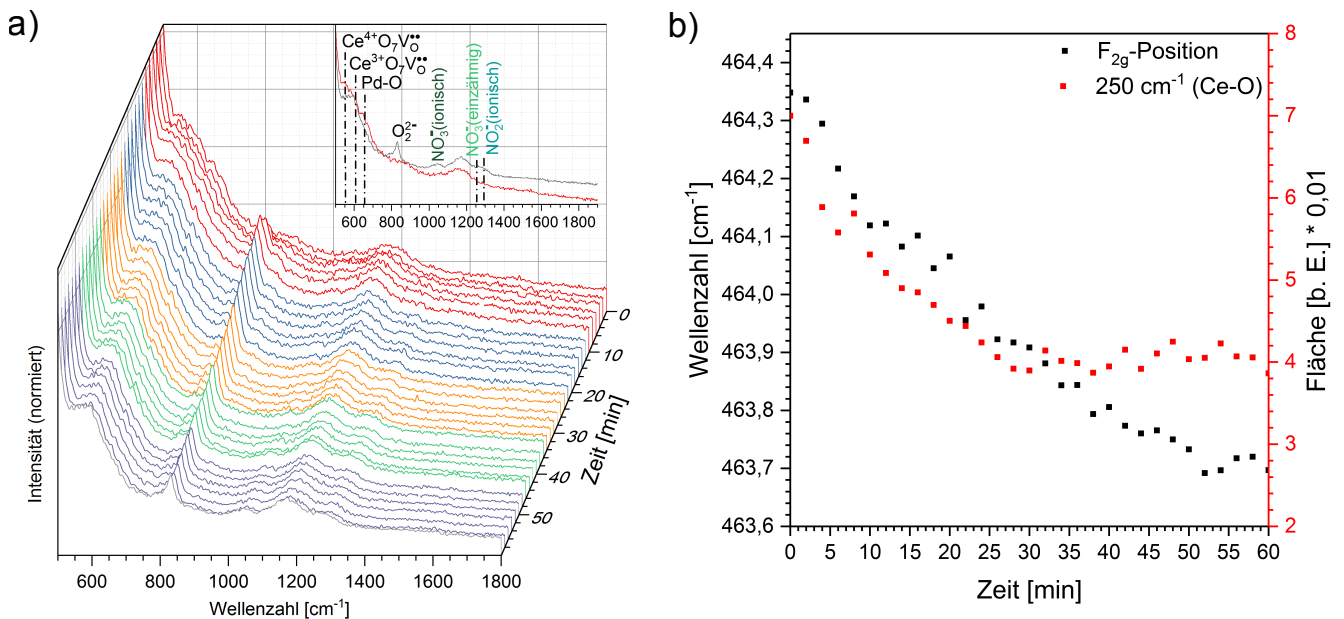
langsam auf eine Konzentration von 40 ppm ab. Insgesamt wurde während der einen Stunde der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung eine NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität von 0,24 mmol/g erreicht. Allerdings wurde auch nach 60 Minuten der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung die NO<sub>x</sub>-Konzentration aus der Gaszufuhr nicht erreicht und die Probe war folglich nicht mit NO<sub>x</sub> gesättigt.

#### NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in oxidativ behandeltes Pd/CeO<sub>2</sub>

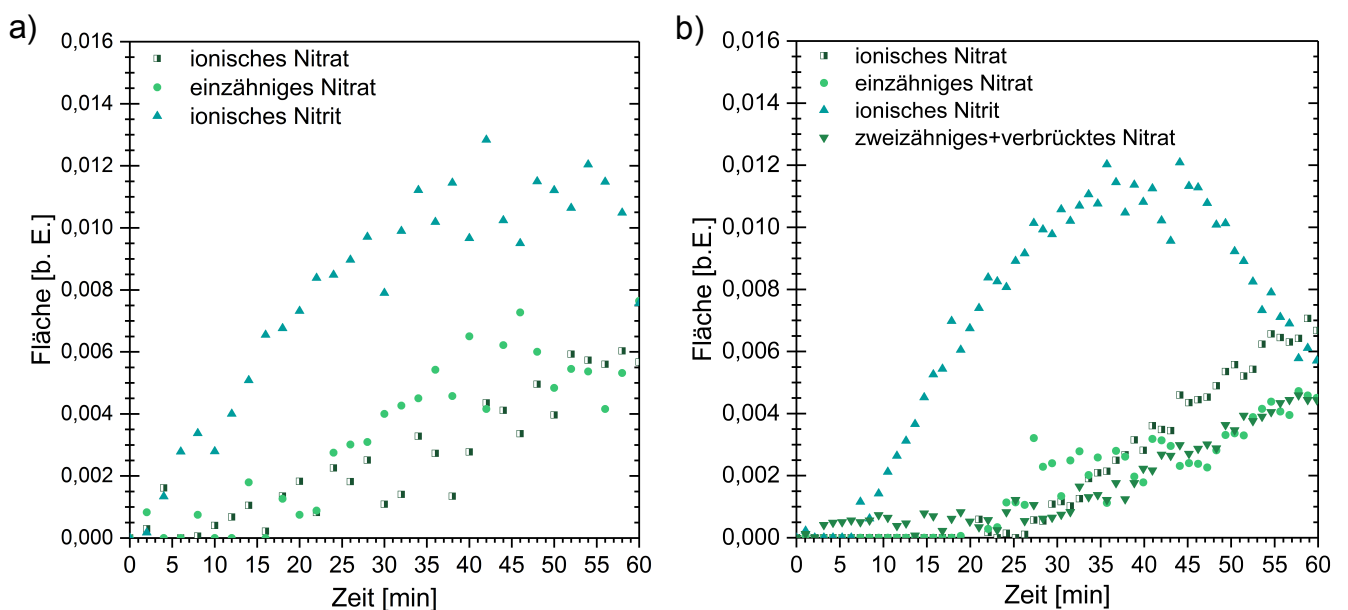
In Abbildung 64a sind die *in situ*-Raman-Spektren der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die oxidativ behandelte 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe dargestellt. Abbildung 64b zeigt die zeitlichen Verläufe der F<sub>2g</sub>-Position und Ce-O-Signalfäche (250 cm<sup>-1</sup>).

Während der NO<sub>x</sub>-Exposition wurde eine Abnahme des Pd-O-Signals bei etwa 650 cm<sup>-1</sup> und somit eine Umwandlung des PdO zu metallischem Palladium beobachtet. Da am Ende der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung weiterhin ein schwaches Pd-O-Signal zu sehen war, kann darauf geschlossen werden, dass nur ein Teil des PdO mit NO<sub>x</sub> reagiert hatte. Außerdem führte die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in die oxidativ behandelte Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe zu einer Abnahme der Ce-O-Signalfäche. Das Ce-O-Signal verlor während der ersten 30 Minuten an Intensität. Nach den 30 Minuten wurde schließlich ein minimaler Anstieg der Ce-O-Signalfäche detektiert und die Fläche blieb daraufhin nahezu konstant. Zusätzlich zu den Veränderungen des Ce-O-Signals führte die NO<sub>x</sub>-Exposition zu einer Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals und dementsprechend auch zu einer Bildung von Sauerstoffleerstellen im Volumen des Ceroxid-Gitters. Dabei verschob sich das F<sub>2g</sub>-Signal während der ersten 50 Minuten der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition kontinuierlich von 464,3 cm<sup>-1</sup> auf 463,7 cm<sup>-1</sup>. In den letzten 10 Minuten wurde keine Veränderung der F<sub>2g</sub>-Position mehr beobachtet. Während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung wurde außerdem mittels Peroxid-Signal eine Bildung von Oberflächendefekten beobachtet. Das Peroxid-Signal wuchs innerhalb von 8 Minuten auf ein Maximum an und verlor anschließend langsam an Intensität. Dabei war das Peroxid-Signal auch nach 60 Minuten der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in den Raman-Spektren weiterhin deutlich sichtbar.

Mit der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung entstanden in den Raman-Spektren zudem Signale des ionischen (1045 cm<sup>-1</sup>) und einzähnigen Nitrats (1248 cm<sup>-1</sup>) sowie des ionischen Nitrits (1292 cm<sup>-1</sup>). Der zeitliche Verlauf dieser Nitrat- und Nitrit-Spezies ist



**Abbildung 64:** *In situ*-Raman-Spektren der oxidativ behandelten 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe während der Exposition mit 100 ppm NO<sub>2</sub>/400 ppm NO/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. a) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Einfügung zeigt das Raman-Spektrum im Bereich von 500–1900 cm<sup>-1</sup> vor und nach 60 Minuten der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition. b) Zeitlicher Verlauf der  $\text{F}_{2g}$ -Position und Ce-O-Fläche (250 cm<sup>-1</sup>) während der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition.



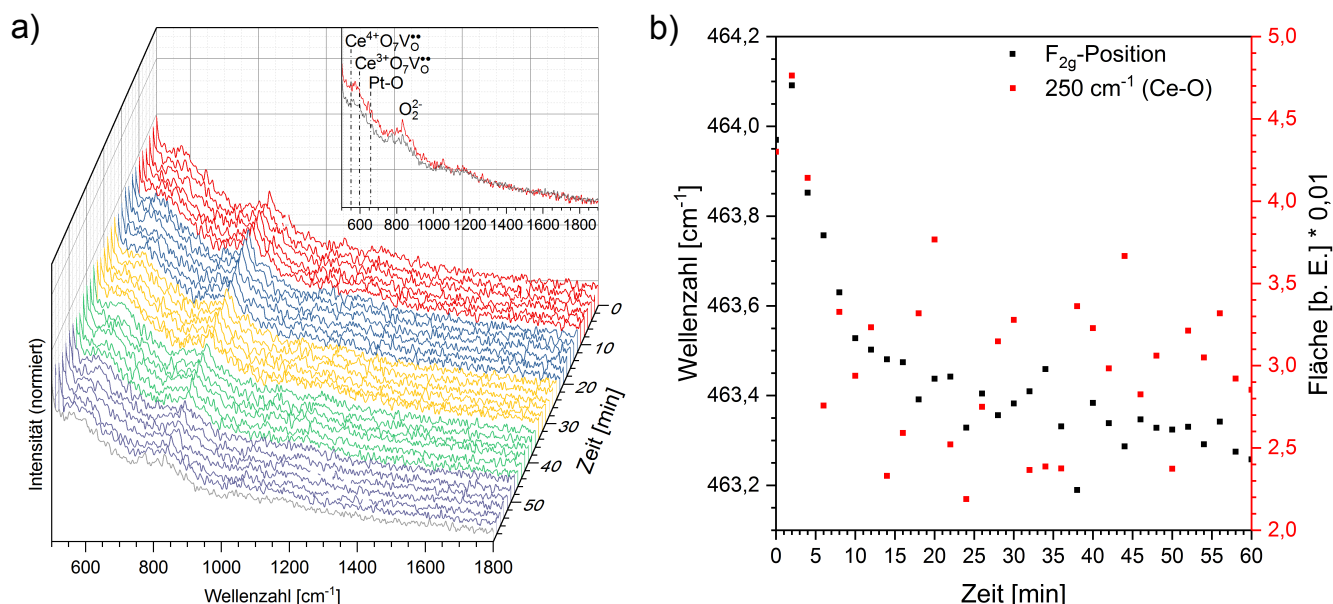
**Abbildung 65:** Zeitlicher Verlauf der Nitrat- und Nitrit-Intensitäten der oxidativ behandelten a) 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>- und b) CeO<sub>2</sub>-Probe während der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition bei 30°C.

in Abbildung 65a dargestellt und wird mit den zeitlichen Verläufen der Nitrat- und Nitrit-Spezies während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das oxidativ behandelte Ceroxid (Abbildung 65b) verglichen. Sowohl bei der Pd/CeO<sub>2</sub>- als auch der CeO<sub>2</sub>-Probe dominierte das ionische Nitrit in den Raman-Spektren und erreichte eine maximale Fläche von etwa 0,011. Während beim reinen Ceroxid das ionische Nitrit nach etwa 45 Minuten wieder an Intensität verlor, blieb es bei der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach etwa 40 Minuten konstant auf einer Fläche von 0,011. Das ionische und einzähnige Nitrat wurden zudem bei der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe bereits ab etwa 15 Minuten beobachtet, wohingegen beim reinen Ceroxid beide Spezies erst nach etwa 25 Minuten zu sehen waren. Bis zum Ende des Experiments erreichten das ionische und einzähnige Nitrat bei der oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe eine Fläche von etwa 0,006. Bei der reinen Ceroxid-Probe wies das ionische Nitrat eine Fläche von etwa 0,007 und das einzähnige Nitrat eine Fläche von 0,0045 am Ende des Experiments auf. Die zweizähnigen und verbrückten Nitrats wurden auf der oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nicht beobachtet, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Anwesenheit von Pd oder PdO diese Spezies destabilisiert.

In der Gasabfuhr wurde bei der oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe mittels FT-IR-Gasphasenanalyse (siehe Anhang Abbildung A 22c) nach etwa 10 Minuten NO detektiert. NO stieg die nächsten 37 Minuten auf eine Konzentration von etwa 350 ppm an und nahm anschließend bis zum Ende des Experiments auf eine Konzentration von etwa 310 ppm ab. NO<sub>2</sub> brach hingegen nach etwa 25 Minuten durch. Es erreichte ebenfalls nach 47 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition eine maximale Konzentration von 50 ppm und nahm die restlichen 13 Minuten des Experiments auf eine Konzentration von 40 ppm ab. Die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität betrug nach einer Stunde der NO<sub>x</sub>-Exposition 0,24 mmol/g. Dabei ist zu beachten, dass die NO<sub>x</sub>-Konzentration aus der Gaszufuhr nicht erreicht wurde und die Probe somit nicht gesättigt war.

#### 8.2.4 NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung mit Sauerstoff bei 30°C in reduktiv behandeltes EM/CeO<sub>2</sub>

##### NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in reduktiv behandeltes Pt/CeO<sub>2</sub>



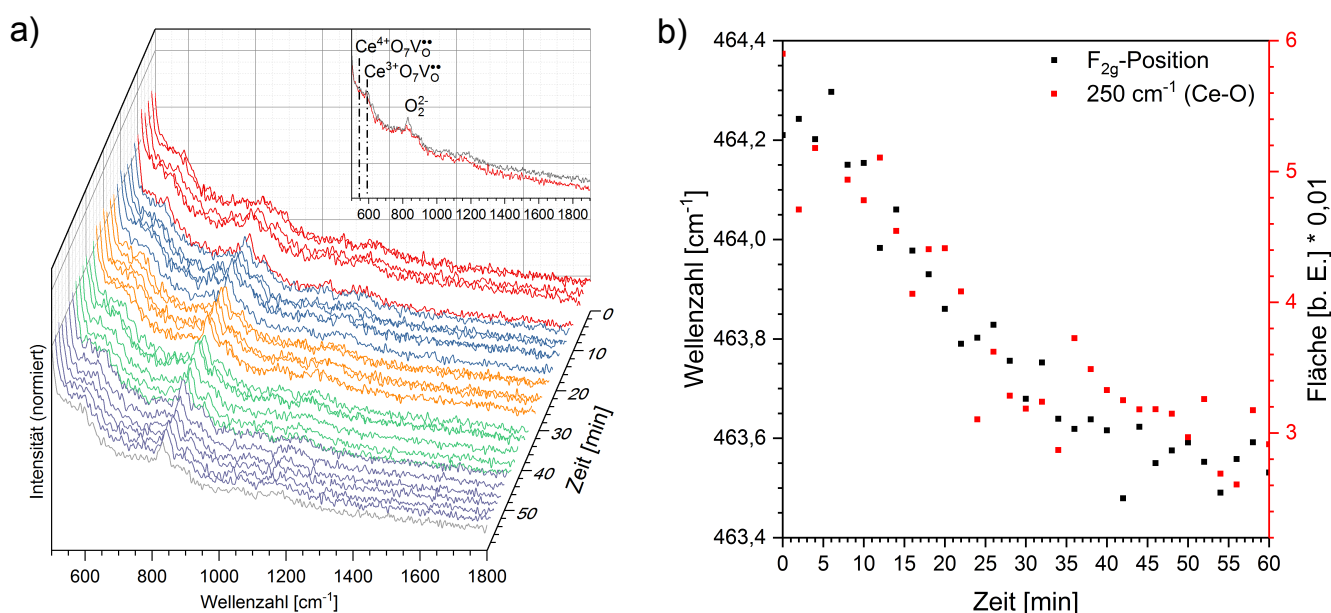
**Abbildung 66:** *In situ*-Raman-Spektren der reduktiv behandelten 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe während der Exposition mit 100 ppm NO<sub>2</sub>/400 ppm NO/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. a) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Einfügung zeigt das Raman-Spektrum im Bereich von 500–1900 cm<sup>-1</sup> vor und nach 60 Minuten der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition. b) Zeitlicher Verlauf der F<sub>2g</sub>-Position und Ce-O-Fläche (250 cm<sup>-1</sup>) während der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition.

Abbildung 66a zeigt die *in situ*-Raman-Spektren während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das reduktiv behandelte 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub>, wohingegen in Abbildung 66b die zeitlichen Verläufe der F<sub>2g</sub>-Position und Ce-O-Signalfäche zu sehen sind.



Die NO/NO<sub>2</sub>-Exposition führte bei der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe zu einer leichten Abnahme der Ce-O-Signalfäche. So nahm die Fläche des Ce-O-Signals während der NO<sub>x</sub>-Exposition von etwa 0,045 auf 0,03 ab. Die größte Abnahme wurde dabei während den ersten 10 Minuten beobachtet. Ähnlich verhielt es sich bei der Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich in den ersten 10 Minuten von 464,0 cm<sup>-1</sup> auf 463,5 cm<sup>-1</sup>, wohingegen in den restlichen 50 Minuten lediglich eine Verschiebung von etwa -0,2 cm<sup>-1</sup> beobachtet wurde. Insgesamt verschob sich das F<sub>2g</sub>-Signal um -0,7 cm<sup>-1</sup>. Zusätzlich zu den Veränderungen der F<sub>2g</sub>-Position und Ce-O-Signalfäche wurde eine langsame und kontinuierliche Abnahme der Peroxid-Intensität beobachtet. So wies die reduktiv behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe vor der NO<sub>x</sub>-Exposition ein signifikantes Peroxid-Signal auf, welches nach 60 Minuten der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung nur noch schwach zu erkennen war. In der Gasabfuhr wurde mit Hilfe der FT-IR-Gasphasenanalyse bereits nach 5 Minuten NO detektiert (siehe Anhang Abbildung A 21d), welches bis zum Ende des Experimentes auf eine Konzentration von etwa 370 ppm anstieg. Der größte Anstieg wurde innerhalb der ersten 20 Minuten beobachtet. Dabei stieg die NO-Konzentration von 0 auf 250 ppm an. NO<sub>2</sub> brach hingegen nach etwa 10 Minuten in die Gasabfuhr durch und stieg nach 60 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition auf eine Konzentration von 60 ppm an. Da die NO<sub>x</sub>-Konzentration aus der Gaszufuhr in den 60 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition nicht erreicht wurde, war die Probe nach einer Stunde der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung noch nicht gesättigt. Die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe betrug nach einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung 0,19 mmol/g.

#### NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in reduktiv behandeltes Pd/CeO<sub>2</sub>



**Abbildung 67:** *In situ*-Raman-Spektren der reduktiv behandelten 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe während der Exposition mit 100 ppm NO<sub>2</sub>/400 ppm NO/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. a) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Einfügung zeigt das Raman-Spektrum im Bereich von 500–1900 cm<sup>-1</sup> vor und nach 60 Minuten der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition. b) Zeitlicher Verlauf der F<sub>2g</sub>-Position und Ce-O-Fläche (250 cm<sup>-1</sup>) während der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition.

In Abbildung 67a sind die *in situ*-Raman-Spektren während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die reduktiv behandelte 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe bei 30°C dargestellt. Abbildung 67b zeigt die zeitlichen Verläufe der F<sub>2g</sub>-Position und Ce-O-Signalfäche.

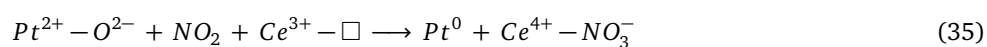
Während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die reduktiv behandelte Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe wurden Veränderungen in der F<sub>2g</sub>-Position, Ce-O- und Peroxid-Intensität beobachtet. Die Fläche des Ce-O-Signals sank in den 60 Minuten der NO<sub>x</sub>-Exposition um etwa 0,025. Gleichzeitig verschob sich das F<sub>2g</sub>-Signal um etwa -0,7 cm<sup>-1</sup>. Die größten Veränderungen der F<sub>2g</sub>-Position (-0,6 cm<sup>-1</sup>) und Ce-O-Intensität (-0,02) wurden dabei in den ersten 35 Minuten beobachtet. Die Per-

oxide wurden bereits nach der reduktiven Behandlung der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe beobachtet und gewannen in den ersten 35 Minuten der NO/NO<sub>2</sub>-Exposition weiter an Intensität. Folglich nahmen die Oberflächendefekte während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung zu. Nach 35 Minuten nahm die Peroxid-Intensität langsam wieder ab, jedoch war sie nach 60 Minuten immer noch höher als zu Anfang der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung. In der Gasabfuhr wurde bereits nach 2 Minuten NO detektiert (siehe Anhang Abbildung A 22d), welches innerhalb der nächsten 18 Minuten auf etwa 300 ppm anstieg. Danach verlangsamte sich der Anstieg der NO-Konzentration deutlich und bis zum Ende des Experiments wurde eine NO-Konzentration von etwa 350 ppm detektiert. NO<sub>2</sub> brach nach etwa 4 Minuten durch und stieg in den 60 Minuten NO<sub>x</sub>-Exposition auf eine Konzentration von etwa 60 ppm an. Die NO<sub>x</sub>-Konzentration aus der Gaszufuhr wurde jedoch nach den 60 Minuten der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung nicht erreicht, sodass die reduktiv behandelte Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nicht gesättigt war. Die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität betrug nach einer Stunde der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung 0,16 mmol/g.

## 8.2.5 Diskussion der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in EM/CeO<sub>2</sub>

In Tabelle 10 sind die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazitäten, F<sub>2g</sub>-Verschiebungen und Ce-O-Flächenänderungen nach 60 Minuten NO<sub>x</sub>-Exposition und in Abhängigkeit der Vorbehandlung für die CeO<sub>2</sub>- und EM/CeO<sub>2</sub>-Proben aufgelistet. Im Vergleich zum reinen Ceroxid wiesen alle 1 Gew.-% EM/CeO<sub>2</sub>-Proben unabhängig von der Vorbehandlung entweder eine gleiche oder höhere NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität auf. Insbesondere die Pt-beladene Ceroxid-Probe speicherte mit Ausnahme der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die oxidativ behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe stets mehr NO<sub>x</sub> als die reine Ceroxid-Probe ein. Die Pd-beladenen Ceroxid-Proben wiesen hingegen in etwa die gleichen NO<sub>x</sub>-Speicherkapazitäten wie die reinen Ceroxid-Proben auf. Beim reinen Ceroxid konnte eine Abhängigkeit der NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität vom Oberflächensauerstoff (Ce-O-Flächenveränderung), sowie Volumensauerstoff (F<sub>2g</sub>-Verschiebung) des Ceroxids gefunden werden (siehe Kapitel 7). Die EM-beladenen Ceroxid-Proben wiesen jedoch eine geringere F<sub>2g</sub>-Verschiebung sowie Ce-O-Flächenänderung als das reine Ceroxid auf. Wird davon ausgegangen, dass ausschließlich das Ceroxid an der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung beteiligt war und wird zudem beachtet, dass mit Aufbringen des Edelmetalls die Menge an Oberflächensauerstoff des Ceroxids abnahm, sollte die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität der EM-beladenen Proben geringer als beim reinen Ceroxid sein. Es wurde jedoch beobachtet, dass die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität entweder vergleichbar zum reinen Ceroxid oder höher war. Folglich hatte das Edelmetall einen positiven Einfluss auf die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität.

Werden die experimentellen Daten des EM-beladenen Ceroxids mit denen des reinen Ceroxids verglichen, fällt auf, dass sich die Verläufe der NO<sub>x</sub>-Konzentrationen in der Gasabfuhr, der F<sub>2g</sub>-Verschiebung und Ce-O-Flächenänderung während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung nur unwesentlich voneinander unterscheiden (vergleiche z. B. Abbildungen 42, 58b, A 21a sowie Abbildungen 45, 63b, A 21c). Demzufolge verändert das Edelmetall auf dem Ceroxid nicht grundsätzlich den NO<sub>x</sub>-Einspeichermechanismus des Ceroxids (siehe Kapitel 7, Tabelle 8), sondern führt zu neuen zusätzlichen Reaktionswegen bzw. Reaktionsplätzen der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung. Dies wird z. B. durch die Abnahme des Pt-O-Signals in den Raman-Spektren während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in die oxidativ behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe bestätigt (siehe Abbildungen 58a und 63a). Eine Einspeicherung von NO<sub>x</sub> muss über eine Redoxreaktion erfolgen. Da Platin in Platinoxid die Oxidationszahl +2 besitzt<sup>[138, 167]</sup> und Platin in Platinnitrat ebenfalls eine Oxidationszahl von +2 hat, kann das zusätzlich eingespeicherte NO<sub>x</sub> nicht durch die Bildung von Platinnitrat erklärt werden. Folglich müssen die Nitrat-Spezies auf dem Ceroxid gebildet werden, wobei das Platinoxid den Sauerstoff für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung liefert (siehe Gleichung 35).



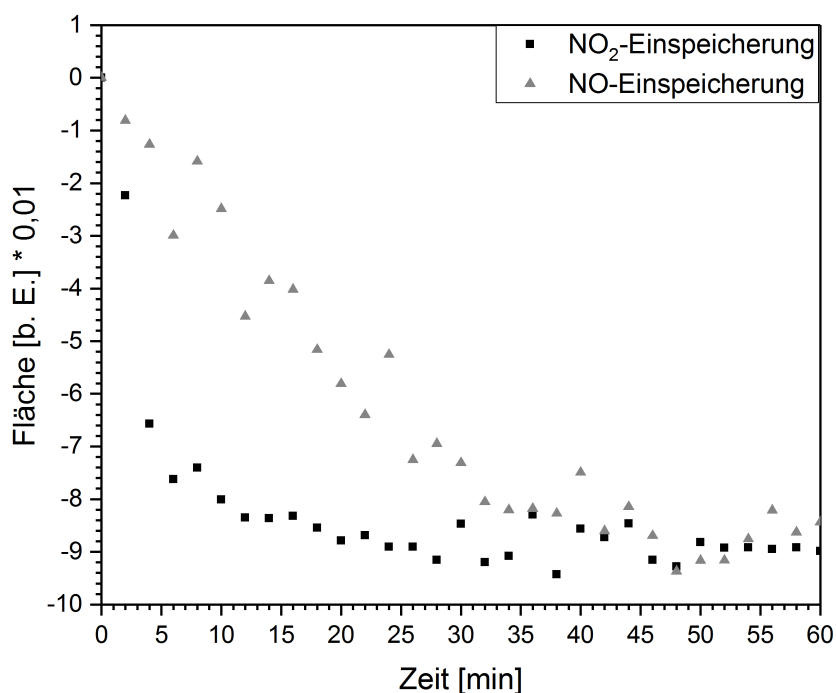
Dies steht im Widerspruch zu Gleichung 33, bei der NO<sub>2</sub> zur Oxidation und nicht zur Reduktion des Platins führt. Da die Raman-Spektren jedoch deutlich eine Abnahme des Platinoxids in der oxidativ behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung zeigten, ist die Reduktion des Platins in Gegenwart von CeO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> energetisch bevorzugt.

**Tabelle 10:** NO<sub>x</sub>-Speicherkapazitäten, F<sub>2g</sub>-Verschiebungen und Ce-O-Flächenveränderungen nach 60 Minuten der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in Abhängigkeit der Vorbehandlung, sowie die Ce-O-Fläche vor der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung.

Experiment	NO <sub>x</sub> - Speicher- kapazität (±0,02) [mmol/g]	F <sub>2g</sub> - Verschiebung (±0,1) [cm <sup>-1</sup> ]	Flächen- änderung Ce-O (250 cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> (±0,004) [b.E.]	Fläche Ce-O (250 cm <sup>-1</sup> ) Zeit = 0 min (±0,004) [b.E.]
Ox. CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,32	-1,5	-0,042	0,076
Ox. 1 Gew.-% Pt/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,38	-1,1	-0,035	0,067
Ox. 1 Gew.-% Pd/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,33	-1,2	-0,030	0,067
Red. CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,28	-1,4	-0,036	0,063
Red. 1 Gew.-% Pt/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,32	-1,2	-0,024	0,050
Red. 1 Gew.-% Pd/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,28	-1,1	-0,022	0,048
Ox. CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,24	-1,0	-0,031	0,076
Ox. 1 Gew.-% Pt/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,24	-0,5	-0,026	0,073
Ox. 1 Gew.-% Pd/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,24	-0,7	-0,030	0,070
Red. CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,15	-0,8	-0,032	0,056
Red. 1 Gew.-% Pt/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,20	-0,7	-0,015	0,043
Red. 1 Gew.-% Pd/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,16	-0,7	-0,026	0,056

<sup>a</sup> Zu beachten ist, dass für die Ce-O-Fläche aufgrund der Signalabnahme negative Werte erhalten wurden.

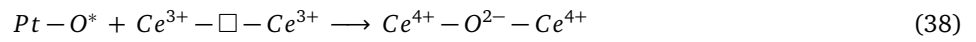
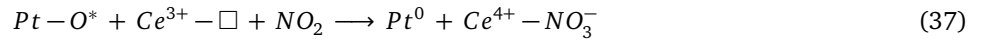
Im Falle von  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  wird Platin mit  $\text{NO}_2$  hingegen zu Platinoxid oxidiert<sup>[136, 162]</sup>. Zu beachten ist ebenfalls, dass die  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung bei der oxidativ behandelten Probe zu einer schnelleren Reduktion des Platinoxids als bei der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung führte (siehe Abbildung 68) und somit Pt stärker durch  $\text{NO}_2$  als durch  $\text{NO}$  reduziert wurde. Außerdem scheint die Reduktion von  $\text{PtO}_x$  durch  $\text{NO}_2$  ebenfalls schneller als die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit Ceroxid zu erfolgen, wie anhand des schnelleren Intensitätsabfall des  $\text{PtO}_x$ -Signals im Vergleich zu dem des  $\text{Ce-O}$ -Signals in Abbildung 58b zu sehen ist.



**Abbildung 68:**  $\text{PtO}_x$ -Flächenänderung während der  $\text{NO}_2$ - (Quadrate) und  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung (Dreiecke) nach der oxidativen Vorbehandlung der  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ -Probe.

Um herauszufinden, ob die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung lediglich an der Grenzfläche von Pt und  $\text{CeO}_2$  stattfand, wurde berechnet, wie viel  $\text{NO}_x$  pro Platin zusätzlich in das Ceroxid eingespeichert wurde. 1 g der  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ -Probe enthielten etwa 0,04 mmol Pt. Im Vergleich zum reinen oxidativ behandelten Ceroxid stieg bei der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität der oxidativ behandelten  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ -Probe um 0,06 mmol/g. Wird gleichzeitig beachtet, dass durch das Aufbringen des Platins  $\text{NO}_x$ -Adsorptionsstellen auf dem Ceroxid verbraucht wurden (Abnahme  $\text{Ce-O}$ -Fläche), kann davon ausgegangen werden, dass pro Platinatom 2-3  $\text{NO}_x$  zusätzlich auf der  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ -Probe gespeichert wurden. Da Platin jedoch vermutlich nicht atomar dispers auf der Ceroxid-Oberfläche sondern in Form von Partikeln vorlag, müssten pro Pt-Partikel deutlich mehr als 2-3  $\text{NO}_x$  zusätzlich in der Probe eingespeichert werden. Gleichzeitig müsste davon ausgegangen werden, dass jedes Pt-Atom an der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung beteiligt war. Werden jedoch die Raman-Spektren während der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in die oxidativ behandelte  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ -Probe betrachtet, so wurde nach 60 Minuten der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung immer noch  $\text{PtO}_x$  in der Probe beobachtet (siehe Abbildung 58a). Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass nicht alle Platin-Atome an der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung beteiligt waren und pro beteiligtes Pt-Atom deutlich mehr als 2-3  $\text{NO}_x$  zusätzlich eingespeichert wurden. Gleichzeitig müsste jedes beteiligte Pt-Atom deutlich mehr als 2-3 Sauerstoff-Atome für die Bildung von  $\text{NO}_x$ -Spezies beitragen, was alleine durch den Verbrauch des Sauerstoffs im Platinoxid nicht erklärt werden kann. Diese durch die Anwesenheit von Pt zusätzlich eingespeicherte Menge an  $\text{NO}_x$  kann nicht alleine durch die Grenzfläche von  $\text{PtO}_x$ -Partikeln und Ceroxid erklärt werden. Demzufolge muss für die zusätzliche  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung eine Aktivierung von Sauerstoff durch Platin stattgefunden haben (siehe Gleichung 36). Der aktivierte Sauerstoff kann dann direkt mit  $\text{NO}_x$  reagiert haben (siehe Gleichung 37). Eine weitere Möglichkeit ist, dass mit Hilfe des aktivierten Sauerstoffs zunächst Sauerstofflückenstellen im Ceroxid aufgefüllt (siehe Gleichung 38) und

dadurch neue NO<sub>x</sub>-Adsorptionsplätze auf dem Ceroxid geschaffen wurden. Es könnten aber auch beide Prozesse gleichzeitig stattgefunden haben. Eine genaue Aussage darüber, wie die Reaktionspfade genau aussehen, kann auf Grund der vorhandenen Daten nicht getroffen werden.



Die Aktivierung von Sauerstoff durch das Pt führte schließlich nicht nur zu einer höheren NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität, sondern auch zu einer geringeren Ce-O-Intensitätsabnahme und F<sub>2g</sub>-Verschiebung. Folglich wurde für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung aktivierter Sauerstoff und weniger Sauerstoff aus der Oberfläche und dem Volumen des Ceroxids verwendet. Ein ähnliches Verhalten der Ce-O-Intensität und F<sub>2g</sub>-Verschiebung wurde ebenfalls für das Edelmetall Palladium beobachtet, sodass auch bei der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe von einer Aktivierung des Sauerstoffs durch das Palladium ausgegangen werden kann. Da die Pd/CeO<sub>2</sub>-Proben stets eine ähnliche NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität wie das reine Ceroxid aufwiesen, kann darauf geschlossen werden, dass die Sauerstoffaktivierung für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung über Platin leichter als über Palladium erfolgte. Für die oxidativ behandelte Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe konnten sowohl während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung als auch der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung die Nitrat- und Nitrit-Spezies quantifiziert werden (siehe Abbildungen 60 und 65). Dabei fällt auf, dass die Verläufe der Nitrat- und Nitrit-Spezies ähnlich zu den Verläufen der Nitrat- und Nitrit-Spezies für das reine Ceroxid waren. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme, dass sich der NO<sub>x</sub>-Einspeichermechanismus durch das Aufbringen des Edelmetalls nicht grundsätzlich verändert hatte, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die im reinen Ceroxid vorhandenen Reaktionspfade ebenfalls für die EM/CeO<sub>2</sub>-Proben gelten (siehe Kapitel 7, Tabelle 8). Auffällig ist jedoch, dass sowohl in der oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe (siehe Abbildungen 59a und 64a) als auch der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe (siehe Abbildung 58a) kaum bis gar keine zweizähnigen Nitrats beobachtet wurden. Im Gegensatz dazu nahmen die einzähnigen Nitrats auf der oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe zu (siehe Abbildungen 60 und 65). Folglich führte das Aufbringen des Edelmetalls auf das Ceroxid zu weniger Adsorptionsstellen für das zweizähnige Nitrat, wohingegen die Adsorptionsstellen des einzähnigen Nitrats zunahmen.

Die oxidative und reduktive Vorbehandlung hatte auf die Pt/CeO<sub>2</sub>-Proben einen anderen Einfluss als auf die CeO<sub>2</sub>-Probe. Da das Platin die Fähigkeit besaß, Sauerstoff zu aktivieren, konnten die bei der reduktiven Vorbehandlung gebildeten Defekte womöglich teilweise ausgeheilt werden, sodass die reduktive Vorbehandlung bei der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe zu einem geringeren Einbruch der NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität als beim reinen Ceroxid führte. Während beim reinen Ceroxid die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität im Vergleich zur oxidativen Vorbehandlung nach der reduktiven Vorbehandlung um 0,09 mmol/g sank, nahm die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität bei der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der reduktiven Vorbehandlung nur um 0,04 mmol/g ab. Bei der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung hatte Platin hingegen einen geringeren Einfluss. Dies ist darauf zurückzuführen, dass NO<sub>2</sub> bei der reinen Ceroxid-Probe auf das Ceroxid oxidierend wirkte und dadurch neue NO<sub>x</sub>-Adsorptionsstellen geschaffen wurden (siehe Kapitel 7, Gleichung 23). Diese oxidierende Wirkung von NO<sub>2</sub> ist der Grund dafür, dass die Aktivierung von Sauerstoff über Platin einen geringeren Einfluss auf die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe hatte. Palladium hingegen konnte den Sauerstoff nicht so effizient wie Platin aktivieren. Dies führte dazu, dass das NO<sub>x</sub>-Adsorptionsverhalten vorwiegend durch das Ceroxid dominiert wurde, sodass die Pd/CeO<sub>2</sub>-Proben eine ähnliche Abhängigkeit der NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität vom Defektzustand der Probe aufwiesen wie das reine Ceroxid. Wurden Defekte auf dem Ceroxid kreiert und wurden diese während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung nicht reoxidiert, nahm die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität signifikant ab.

Eine Aktivierung des Sauerstoffs bei Raumtemperatur mittels Platin wurde bereits von Li *et al.* beobachtet.<sup>[168]</sup> Li *et al.* gehen davon aus, dass eine atomare Sauerstoff-Spezies auf dem Platin gebildet wird, welches auf die Ceroxid-Oberfläche übergehen kann. Dabei soll die atomare Sauerstoff-Spezies zwischen dem Platin und dem Ceroxid wandern können.<sup>[168]</sup>

Da sich das zusätzlich eingespeicherte  $\text{NO}_x$  nicht nur an der Grenzfläche von Pt und  $\text{CeO}_2$  befinden kann, muss ein Wandern von Sauerstoff auf der Ceroxid-Oberfläche möglich sein. Dies kann entweder dadurch erfolgen, dass der aktivierte Sauerstoff über die Oberfläche des Ceroxids wandert oder dass durch die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung ein Gradient an Sauerstoffteilerstellen entsteht. Diese Sauerstoffteilerstellen können dann in Richtung Platin wandern und dann durch den aktivierten Sauerstoff vom Platin aufgefüllt werden. Dabei wird ionischer Sauerstoff gebildet, der wiederum in Richtung  $\text{NO}_x$ -Spezies wandern kann.

---

### 8.3 $\text{NO}_x$ -Desorptionseigenschaften des EM/ $\text{CeO}_2$ in Abhängigkeit der Defektstruktur und $\text{NO}_x$ -Gasphase

---

Außer der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung in die EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben wurde ebenfalls das Desorptionsverhalten der Pt/ $\text{CeO}_2$ - und Pd/ $\text{CeO}_2$ -Proben in Abhängigkeit der Defektstruktur des Ceroxids und der  $\text{NO}_x$ -Gasphase untersucht. Die Experimente verliefen analog zu den Experimenten mit dem reinen Ceroxid, sodass die Desorption der  $\text{NO}_x$ -Spezies in 100°C-Schritten bis zu einer Temperatur von 500°C verfolgt wurde. Die Messungen der Raman- und UV-Vis-Spektren erfolgten abermals bei 30°C (siehe Kapitel 3.7).

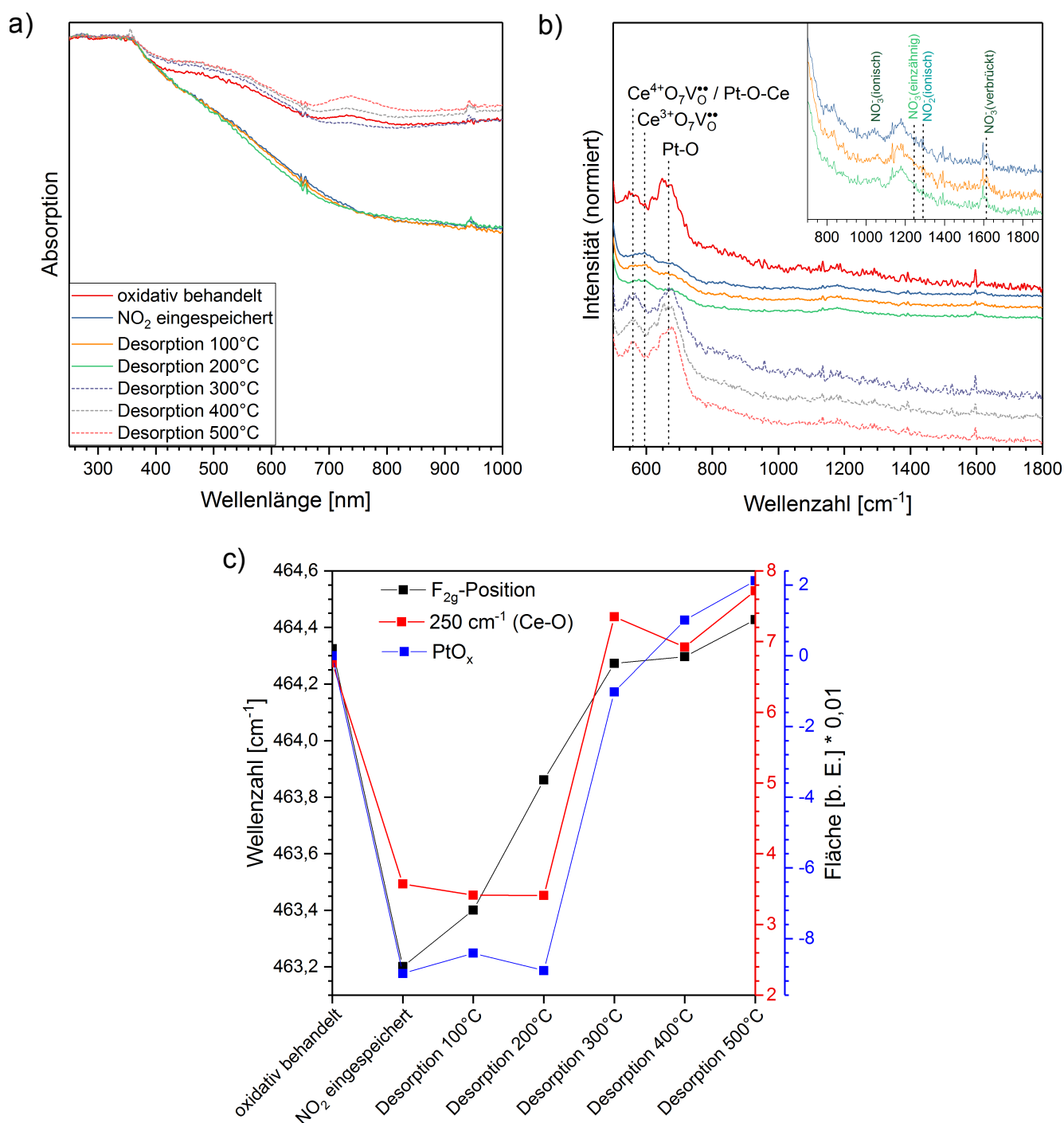
---

#### 8.3.1 $\text{NO}_x$ -Desorption nach der $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in oxidativ behandeltes EM/ $\text{CeO}_2$

---

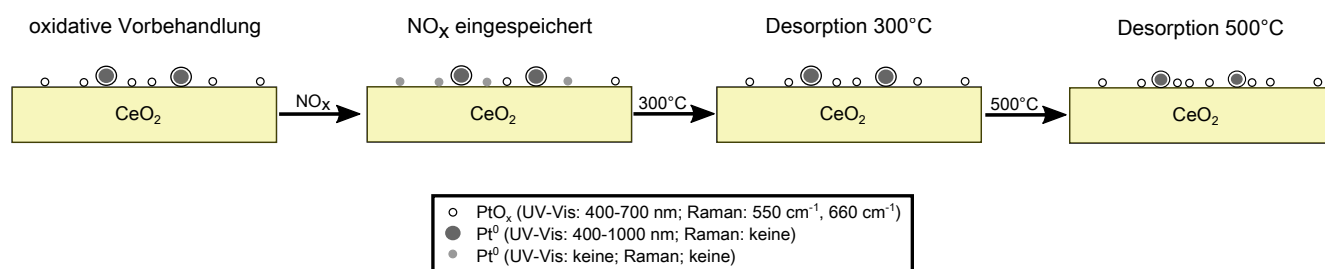
##### **$\text{NO}_x$ -Desorption nach der $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in oxidativ behandeltes Pt/ $\text{CeO}_2$**

In Abbildung 69a und 69b sind die UV-Vis- und Raman-Spektren der Pt/ $\text{CeO}_2$ -Probe nach der oxidativen Vorbehandlung (rot), nach 60 Minuten der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung (blau) und nach der Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt) dargestellt. Der Verlauf der  $F_{2g}$ -Position (schwarz), Ce-O-Fläche (rot) und Pt-O-Flächenänderung (blau) ist für den jeweiligen Zustand in Abbildung 69c gezeigt. Das UV-Vis-Spektrum nach der oxidativen Vorbehandlung der Pt/ $\text{CeO}_2$ -Probe wies zwei starke Absorptionsbanden bei 250 nm und 350 nm auf, sowie eine breite Absorptionsbande im Bereich von 400–700 nm und eine kleinere Absorptionsbande bei etwa 740 nm (siehe Abbildung 69a). Außerdem wurde generell eine erhöhte Absorption im Bereich von 400–1000 nm detektiert. Die beiden Absorptionsbanden bei 250 nm und 350 nm resultieren aus Ladungsübertragungen zwischen  $\text{O}(2p)$ - und  $\text{Ce}(4f)$ -Zuständen,<sup>[87, 155]</sup> wohingegen die breite Absorptionsbande im Bereich von 400–700 nm von  $\text{PtO}_x$ -Partikeln abstammte.<sup>[143, 144]</sup> Für die Absorptionsbande um 740 nm konnte bisher keine Zuordnung gefunden werden. Die erhöhte Absorption im Bereich von 400–1000 nm könnte durch metallisches Platin erklärt werden.<sup>[143]</sup> Nach 60 Minuten der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung nahm die Absorption im Bereich von 400–1000 nm deutlich ab, wobei die breite Absorptionsbande im Bereich von 400–700 nm ebenfalls signifikant an Intensität verlor und die Absorptionsbande um 740 nm verschwand. Eine Abnahme der Absorptionsbande im Bereich von 400–700 nm kann nur durch eine Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit den  $\text{PtO}_x$ -Partikeln erklärt werden. Daher wurde darauf geschlossen, dass Platinoxid ( $\text{PtO}_x$ ) teilweise zu  $\text{Pt}^0$  umgewandelt wurde (siehe Gleichung 37). Da  $\text{PtO}_x$  in Form von kleinen, fein verteilten Partikeln auf dem Ceroxid vorlag (siehe Abbildung 70, oxidative Vorbehandlung),<sup>[138, 139]</sup> wird vermutet, dass bei der Reaktion mit  $\text{NO}_2$  auch kleine, fein verteilte  $\text{Pt}^0$ -Partikel gebildet wurden, welche nicht zu einer Zunahme der Absorption im Bereich von 400–1000 nm beitrugen (siehe Abbildung 70,  $\text{NO}_x$  eingespeichert). Auf Grund der Bildung von metallischem Platin wäre eine Zunahme der Absorption im Bereich von 400–1000 nm zu erwarten gewesen, es wurde jedoch eine Absorptionsabnahme beobachtet. Diese Absorptionsabnahme kann nicht aus einer Abnahme von metallischem Platin resultieren. Eine Bildung von Platinnitrat aus metallischem Platin oder  $\text{PtO}_x$  ist auf Grund eines fehlenden Redox-Prozesses ausgeschlossen. Folglich sollte die Absorptionsabnahme im Bereich von 700–1000 nm, sowie der Absorptionsbande um 740 nm mit der Abnahme an  $\text{PtO}_x$  zusammenhängen. Das anschließende Heizen der Probe auf 100°C und 200°C in synthetischer Luft veränderte das UV-Vis-Spektrum und demzufolge auch den Zustand der Platin-Partikel nicht. Erst das Heizen auf eine Temperatur von 300°C in synthetischer Luft führte dazu, dass näherungsweise das ursprüngliche UV-Vis-Spektrum wie nach der oxidativen Vorbehandlung erhalten wurde. Folglich wurden die gebildeten, kleinen und fein verteilten  $\text{Pt}^0$ -Partikel mit Hilfe des Sauerstoffs wieder zu  $\text{PtO}_x$ -Partikeln umgewandelt (siehe Abbildung 70, Desorption 300°C). Höhere



**Abbildung 69:** UV-Vis- und Raman-Spektren der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der oxidativen Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt). a) UV-Vis-Spektren im Bereich von 250–1000 nm. b) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. In der Einfügung ist eine vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung (blau) und Desorption bei 100°C (gelb) und 200°C (grün) im Bereich von 700–1900 cm<sup>-1</sup> dargestellt. c) F<sub>2g</sub>-Position (schwarz), Fläche des Ce-O-Signals (250 cm<sup>-1</sup>) (rot) und Flächenänderung des Pt-O-Signals (660 cm<sup>-1</sup>) (blau) aus den Raman-Spektren.

Temperaturen führten schließlich zu einem weiteren Anstieg der Absorption im Bereich von 400–1000 nm. Dieser Absorptionsanstieg kann auf eine weitere Oxidation größerer  $\text{Pt}^0$ -Partikel zu  $\text{PtO}_x$ -Partikel zurückgeführt werden (siehe Abbildung 70, Desorption 500°C), da bereits in der Literatur gezeigt wurde, dass größere  $\text{Pt}^0$ -Partikel höhere Temperaturen für die Umwandlung des  $\text{Pt}^0$  zu  $\text{PtO}_x$  erfordern.<sup>[138–141, 160]</sup> Um folglich weiteres  $\text{PtO}_x$  bilden zu können, müssen in der Probe weitere und größere  $\text{Pt}^0$ -Partikel vorgelegen haben. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme, dass nach der oxidativen Vorbehandlung ein Gemisch aus  $\text{PtO}_x$ - und  $\text{Pt}^0$ -Partikeln in der  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ -Probe vorlag.



**Abbildung 70:** Zusammensetzung der Platin-Partikel nach der oxidativen Vorbehandlung und Einfluss der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung und  $\text{NO}_x$ -Desorption auf die jeweiligen Platin-Partikel.

Die Raman-Spektren im Bereich von 500–1800  $\text{cm}^{-1}$  sind für den jeweiligen Zustand der Probe in Abbildung 69b gezeigt. Das Raman-Spektrum nach der oxidativen Vorbehandlung wies zwei Signale bei 550  $\text{cm}^{-1}$  und 660  $\text{cm}^{-1}$  auf, welche  $\text{Pt-O-Ce}$  und  $\text{Pt-O}$  und somit  $\text{PtO}_x$  zugeordnet werden können (siehe Abbildung 70, oxidative Vorbehandlung).<sup>[100, 132, 161, 163, 164]</sup> Zu beachten ist jedoch, dass sich bei 550  $\text{cm}^{-1}$  ebenfalls ein Defektsignal ( $\text{Ce}^{4+}\text{O}_7\text{V}_2^{\bullet\bullet}$ ) des Ceroxids befindet. Das  $\text{F}_{2g}$ -Signal befand sich bei 464,3  $\text{cm}^{-1}$  und das  $\text{Ce-O}$ -Signal bei etwa 250  $\text{cm}^{-1}$  wies eine Fläche von 0,067 auf. Nach den 60 Minuten der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung wurde eine signifikante Abnahme der beiden Signale bei 550  $\text{cm}^{-1}$  und 660  $\text{cm}^{-1}$  detektiert, was auf eine Reduktion des  $\text{PtO}_x$  zu  $\text{Pt}^0$  zurückgeführt wurde (siehe Abbildung 70,  $\text{NO}_x$  eingespeichert). Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit dem UV-Vis-Spektrum nach den 60 Minuten der  $\text{NO}_2$ -Exposition, welches ebenfalls eine Abnahme des Signals der  $\text{PtO}_x$ -Partikel anzeigte. Neben der Reduktion der  $\text{PtO}_x$ -Partikel wurde ebenfalls eine Reduktion des Ceroxids detektiert. So verschob sich das  $\text{F}_{2g}$ -Signal um -1,1  $\text{cm}^{-1}$ , die  $\text{Ce-O}$ -Fläche nahm um -0,035 ab und die Intensität des Defektsignals bei 595  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_2^{\bullet\bullet}$ ) stieg an. Außerdem wurde die Bildung von ionischem (1041  $\text{cm}^{-1}$ ), einzähnigem (1248  $\text{cm}^{-1}$ ) und verbrücktem Nitrat (1620  $\text{cm}^{-1}$ ), sowie ionischem Nitrit (1292  $\text{cm}^{-1}$ ) beobachtet. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis war jedoch nicht ausreichend, um die Nitrat- und Nitrit-Spezies quantifizieren zu können.

Die Desorption bei 100°C führte zu einer signifikanten Abnahme des ionischen Nitrats (1041  $\text{cm}^{-1}$ ), wohingegen die restlichen Nitrat- und Nitrit-Spezies keine signifikanten Veränderungen zeigten. Die beiden Signale des  $\text{PtO}_x$  und das  $\text{Ce-O}$ -Signal blieben ebenfalls nahezu unverändert, wohingegen das  $\text{F}_{2g}$ -Signal sich um 0,2  $\text{cm}^{-1}$  blau verschob. Diese Blau-Verschiebung ist ein Hinweis darauf, dass das Volumen des Ceroxids leicht reoxidiert wurde. Nach der  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 200°C nahm die Intensität des ionischen Nitrats weiterhin ab. Gleichzeitig verloren das ionische Nitrit und einzähnige Nitrat an Intensität und das Signal des verbrückten Nitrats verschob sich zu kleineren Wellenzahlen. Eine Rot-Verschiebung des verbrückten Nitrats kann durch eine Reoxidation des Ceroxids erklärt werden. Die Reoxidation des Ceroxids wird durch eine weitere Blau-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals bestätigt. Dabei ist zu beachten, dass lediglich eine Reoxidation des Ceroxid-Volumens detektiert wurde, wohingegen die Oberfläche des Ceroxids nahezu unverändert blieb. Eine Reoxidation der  $\text{Pt}^0$ -Partikel wurde ebenfalls nicht beobachtet, wie anhand der unveränderten  $\text{PtO}_x$ -Signale aus den Raman- und UV-Vis-Spektren zu sehen ist. Erst eine Temperatur von 300°C führte zu einem signifikanten Anstieg der Intensitäten bei 550  $\text{cm}^{-1}$  und 660  $\text{cm}^{-1}$  und somit zur Reoxidation der kleinen  $\text{Pt}^0$ -Partikel (siehe Abbildung 70, Desorption 300°C). Die Bildung von  $\text{PtO}_x$  wurde ebenfalls durch die UV-Vis-Spektroskopie bestätigt, bei der eine Zunahme der Absorptionsbande im Bereich von 400–700 nm beobachtet wurde. Neben der Reoxidation der kleinen  $\text{Pt}^0$ -Partikel wurde



außerdem das Volumen und die Oberfläche des Ceroxids reoxidiert. So nahm die Fläche des Ce-O-Signals signifikant zu und das  $F_{2g}$ -Signal erfuhr abermals eine Blau-Verschiebung. Das Raman-Spektrum nach der  $NO_x$ -Desorption bei 300°C ähnelte dabei dem Raman-Spektrum nach der oxidativen Vorbehandlung und es wurden im Vergleich zum oxidativ behandelten Ceroxid lediglich kleine Veränderungen beobachtet. Das Ce-O-Signal hatte eine leicht höhere Intensität als nach der oxidativen Vorbehandlung, wohingegen das Signal um  $660\text{ cm}^{-1}$  eine leicht niedrigere Intensität aufwies. Da sich nach der  $NO_x$ -Desorption bei 300°C das Signal-zu-Rausch-Verhältnis signifikant verschlechterte, konnte keine Aussage mehr über die Anwesenheit von Nitrat- und Nitrit-Spezies getroffen werden. Die  $NO_x$ -Desorption bei 400°C führte zu einem weiteren Intensitätsanstieg des Signals um  $660\text{ cm}^{-1}$ , wobei die Intensität über die ursprüngliche Anfangsintensität hinausging. Somit lag in der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der  $NO_x$ -Desorption bei 400°C mehr PtO<sub>x</sub> als nach der oxidativen Vorbehandlung vor. Eine solche Beobachtung ist konsistent mit der Beobachtung aus dem UV-Vis-Spektrum, bei dem die Absorptionsbande bei 400–700 nm ebenfalls über die Anfangsintensität hinausging. Das Ceroxid selbst wies nur geringe Veränderungen auf. Das  $F_{2g}$ -Signal blieb unverändert und das Ce-O-Signal verlor leicht an Intensität. Nach einer  $NO_x$ -Desorptionstemperatur von 500°C wurde nochmals eine leichte Oxidation des Ceroxids detektiert, wie anhand der leichten Rot-Verschiebung des  $F_{2g}$ -Signals und dem leichten Intensitätsanstieg des Ce-O-Signals zu sehen ist. Eine weitere Oxidation von größeren Pt<sup>0</sup>-Partikeln fand ebenfalls statt (siehe Abbildung 70, Desorption 500°C). So stieg die Fläche des Signals um  $660\text{ cm}^{-1}$  nochmals um etwa 0,01 an.

**Tabelle 11:**  $NO_x$ -Speicherkapazität bei 30°C, desorbierte Mengen an  $NO_x$  während der jeweiligen Desorptionstemperatur und während des Desorptionsprogramms insgesamt desorbierte Menge an  $NO_x$ .

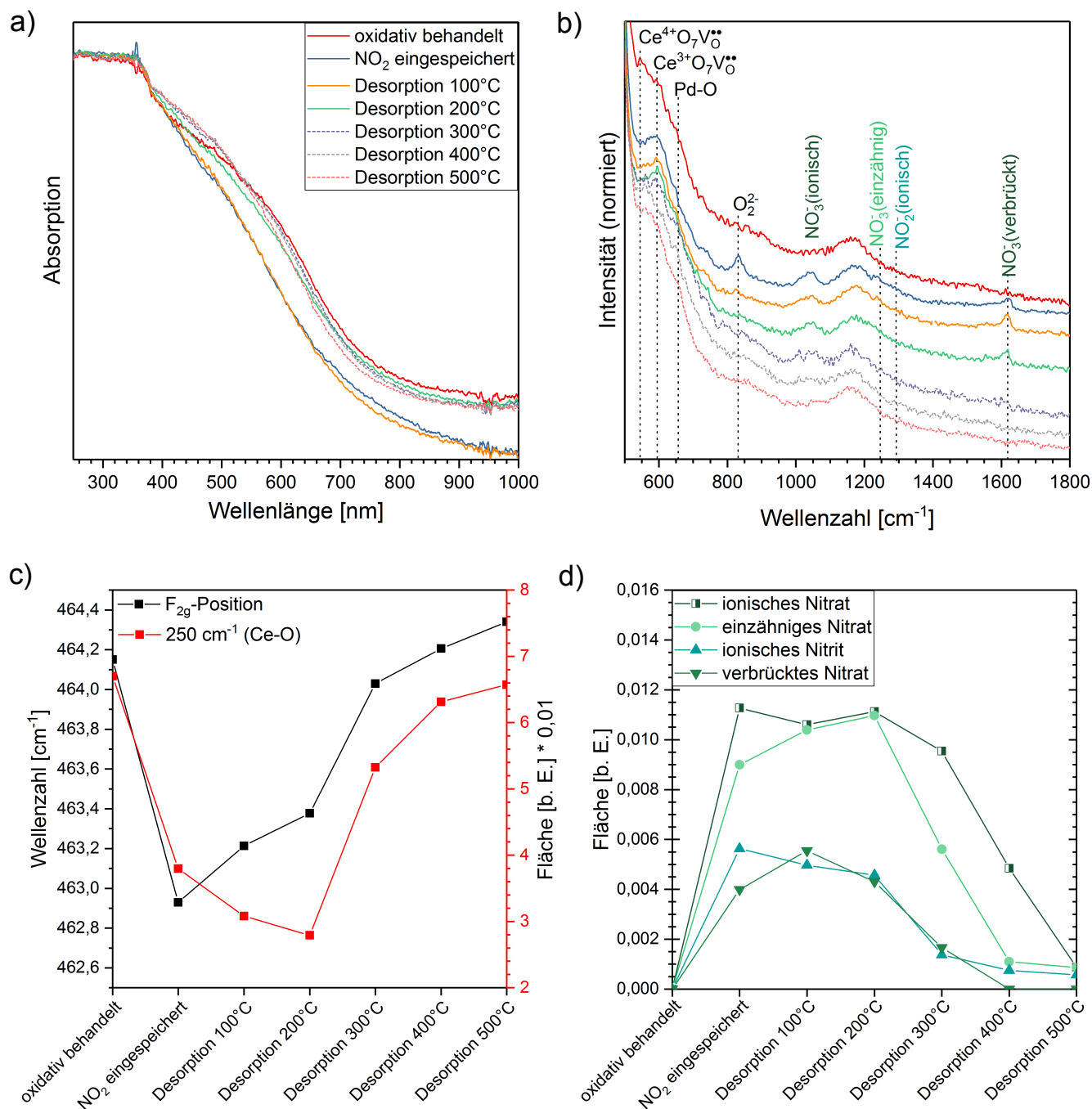
Experiment	$NO_x$ - Speicher- kapazität [mmol/g]	$NO_x$ - Desorption 100°C [mmol/g]	$NO_x$ - Desorption 200°C [mmol/g]	$NO_x$ - Desorption 300°C [mmol/g]	$NO_x$ - Desorption 400°C [mmol/g]	$NO_x$ - Desorption 500°C [mmol/g]	$NO_x$ - Desorption gesamt [mmol/g]
Ox. 1 Gew.-% Pt/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,38	0,045	0,062	0,139	0,068	0,027	0,341

In Tabelle 11 sind die  $NO_x$ -Speicherkapazität nach 60 Minuten NO<sub>2</sub>-Einspeicherung, die bei der jeweiligen Temperatur desorbierte Menge an  $NO_x$  sowie die während des Desorptionsprogramms insgesamt desorbierte Menge an  $NO_x$  aufgelistet. Die zugehörigen FT-IR-Daten der Gasphase sind im Anhang in Abbildung A 23a zu finden. Bis zu einer Temperatur von 200°C desorbierten bereits 0,107 mmol/g (28%) des eingespeicherten  $NO_x$ . Bei diesen Temperaturen kann der SCR-Katalysator die Stickoxide noch nicht effizient behandeln. Die größte Menge an  $NO_x$  wurde hingegen mit 0,139 mmol/g (36,5%)  $NO_x$  bei 300°C freigesetzt. Im Bereich von 200–400°C desorbierten insgesamt 0,207 mmol/g (54,5%) und im Bereich von 400–500°C wurden 0,027 mmol/g (7%) freigesetzt. Folglich desorbierte etwas mehr als die Hälfte des eingespeicherten  $NO_x$  im gewünschten Temperaturbereich (200–400°C). Außerdem war die oxidativ behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe auch nach einer Desorptionstemperatur von 500°C noch nicht vollständig wieder regeneriert und etwa 10% der eingespeicherten  $NO_x$  verblieben in der Probe.

#### **$NO_x$ -Desorption nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in oxidativ behandeltes Pd/CeO<sub>2</sub>**

Abbildungen 71a und 71b zeigen die UV-Vis- und Raman-Spektren der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der oxidativen Vorbehandlung (rot), nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition (blau) und nach der  $NO_x$ -Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt). Aus den Raman-Spektren wurden zudem die  $F_{2g}$ -Position und die Flächen des Ce-O-Signals (siehe Abbildung 71c), sowie die Flächen des ionischen Nitrat-, einzähnigen Nitrat-, verbrückten Nitrat- und ionischen Nitrit-Signals (siehe Abbildung 71d) für den jeweiligen Zustand extrahiert.

Das UV-Vis-Spektrum der oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe wies zwei starke Absorptionsbanden bei 250 nm und 350 nm auf, welche aus Ladungsübertragungen zwischen O(2p)- und Ce(4f)-Zuständen resultierten.<sup>[87, 155]</sup> Weiterhin wurde eine breite Absorptionsbande im Bereich von 400–800 nm detektiert. Diese breite Absorptionsbande wurde PdO



**Abbildung 71:** UV-Vis- und Raman-Spektren der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der oxidativen Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt). a) UV-Vis-Spektren im Bereich von 250–1000 nm. b) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. c) F<sub>2g</sub>-Position (schwarz) und Fläche des Ce-O-Signals (250 cm<sup>-1</sup>) (rot) aus den Raman-Spektren. d) Flächen des ionischen, einzähnigen und verbrückten Nitrat- und des ionischen Nitrit-Signals aus den Raman-Spektren.

auf der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe zugeordnet.<sup>[142]</sup> Nach 60 Minuten der NO<sub>2</sub>-Exposition verlor die breite Absorptionsbande des PdO etwas an Intensität. Eine Intensitätsabnahme kann dabei durch die Reaktion des NO<sub>2</sub> mit dem PdO und der daraus resultierenden Bildung von Pd<sup>0</sup> erklärt werden. Wie auch schon bei der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe erläutert, sollte auf der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe das PdO sehr klein und fein verteilt auf dem Ceroxid vorliegen.<sup>[141]</sup> Folglich wird vermutet, dass die durch die Reaktion mit NO<sub>2</sub> gebildeten Pd<sup>0</sup>-Partikel ebenfalls sehr klein und auf dem Ceroxid fein verteilt sein. Nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C wurden im Vergleich zum Spektrum nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung keine signifikanten Veränderungen des UV-Vis-Spektrums detektiert. Erst eine Temperatur von 200°C führte zu einem Anstieg der breiten PdO-Absorptionsbande, sodass eine Temperatur von 200°C und die Anwesenheit von Sauerstoff teilweise eine Reoxidation der Pd<sup>0</sup>-Partikel verursachte. Da jedoch die breite Absorptionsbande im Bereich von 400–800 nm nicht die ursprüngliche Intensität wie nach der oxidativen Vorbehandlung erreicht hatte, lagen in der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe weiterhin Pd<sup>0</sup>-Partikel vor. Nach einer NO<sub>x</sub>-Desorptionstemperatur von 300°C war die PdO-Absorptionsbande hingegen über die Anfangsintensität nach der oxidativen Vorbehandlung hinaus angestiegen. Ein solcher Anstieg kann nur dadurch erklärt werden, dass nach der oxidativen Vorbehandlung größere Pd<sup>0</sup>-Partikel in der Probe vorlagen, welche während der oxidativen Vorbehandlung nicht vollständig zu PdO oxidiert wurden. Bei Temperaturen über 300°C wurden keine signifikanten Veränderungen mehr detektiert, sodass davon ausgegangen werden kann, dass vermutlich nahezu alle Palladium-Partikel als fein verteiltes PdO vorlagen.

Das Raman-Spektrum nach der oxidativen Behandlung der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe (siehe Abbildung 71b) wies neben den charakteristischen Signalen des Ceroxids ein schwaches Signal bei etwa 650 cm<sup>-1</sup> auf, welches PdO zugeordnet werden kann.<sup>[133, 164]</sup> Das F<sub>2g</sub>-Signal des Ceroxids befand sich bei etwa 464,2 cm<sup>-1</sup> und war im Vergleich zur oxidativ behandelten Ceroxid-Probe um 0,3 cm<sup>-1</sup> rot-verschoben. Eine Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals wird durch die Entstehung von Sauerstoffleerstellen im Volumen verursacht. Diese Sauerstoffleerstellen im Volumen des Ceroxids wurden durch eine Reduktion des Ceroxids mittels Pd gebildet, indem das Pd Sauerstoff aus dem Ceroxid entzogen hatte und mit Hilfe des entzogenen Sauerstoffs PdO bildete. Ein solches Verhalten des Edelmetalls in Gegenwart von Ceroxid wird den SMSI (engl. strong metal support interaction) zugeschrieben und wurde bereits in der Literatur sowohl für Pd als auch Pt beobachtet.<sup>[132, 169]</sup> Dabei ist zu beachten, dass Pd leichter oxidierbar als Pt ist,<sup>[136]</sup> weshalb bei der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe eine größere Rot-Verschiebung als bei der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe beobachtet wurde. Das Ce-O-Signal wies eine Fläche von etwa 0,067 auf und war ebenfalls schwächer als bei der oxidativ behandelten Ceroxid-Probe. Die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe führte schließlich zu einer weiteren Reduktion des Ceroxids, wie anhand der Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals, der Ce-O-Flächenabnahme und dem Intensitätsanstieg des Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sup>••</sup>-Signals bei 595 cm<sup>-1</sup> deutlich wird. Weiterhin konnte eine Reduktion der Oberfläche über die Anwesenheit von Peroxiden (830 cm<sup>-1</sup>) im Raman-Spektrum nachgewiesen werden. Das PdO-Signal um 650 cm<sup>-1</sup> verlor ebenfalls leicht an Intensität und wies somit auf eine Reduktion des PdO zu Pd<sup>0</sup> hin. Außer der Reduktion des Ceroxids und des PdO wurde die Bildung von ionischem (1040 cm<sup>-1</sup>), einzähnigem (1248 cm<sup>-1</sup>) und verbrücktem Nitrat (1620 cm<sup>-1</sup>), sowie ionischem Nitrit (1292 cm<sup>-1</sup>) beobachtet. Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei der oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe gering genug war, konnte eine Quantifizierung der Nitrat- und Nitrit-Spezies durchgeführt werden. So wies das ionische Nitrat eine Fläche von 0,0115 auf, wohingegen das einzähnige Nitrat eine Fläche von 0,0090, das ionische Nitrit eine Fläche von 0,0055 und das verbrückte Nitrat eine Fläche von 0,0040 aufwiesen.

Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C führte zu einem leichten Abfall der ionischen Nitrat- und ionischen Nitrit-Intensität. Im Gegenzug dazu nahm die Intensität der verbrückten und einzähnigen Nitrats zu, was auf eine Umwandlung der Nitrat- und Nitrit-Spezies hindeutete. Gleichzeitig wurde eine Blau-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals beobachtet, wohingegen das Ce-O-Signal an Intensität verlor. Daraus kann geschlossen werden, dass das Ceroxid im Volumen leicht reoxidiert wurde und Sauerstoff aus der Oberfläche in das Volumen des Ceroxids wanderte. Dies ist konsistent mit der Beobachtung, dass das Defektsignal bei 595 cm<sup>-1</sup> (Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sup>••</sup>) ebenfalls leicht an Intensität verlor. Nach einer NO<sub>x</sub>-Desorption bei 200°C verlor das Ce-O-Signals nochmals etwas an Fläche. Diese Abnahme war ebenfalls von einer leichten Blau-Verschiebung

des  $F_{2g}$ -Signals begleitet, sodass wiederum Sauerstoff aus der Oberfläche in das Volumen des Ceroxids wanderte. Das  $Ce^{3+}O_7V^{\bullet\bullet}$ -Signal zeigte hingegen keine signifikanten Veränderungen. Bei den Nitraten und Nitriten wurden lediglich geringe Veränderungen beobachtet. Das ionische und einzähnige Nitrat gewannen geringfügig an Intensität, wohingegen das verbrückte Nitrat und ionische Nitrit leicht an Intensität verloren. Die größten Veränderungen im Raman-Spektrum wurden jedoch bei einer Temperatur von 300°C beobachtet. So nahmen die Intensitäten aller Nitrat- und Nitrit-Spezies signifikant ab, wobei das ionische Nitrat die geringsten Veränderungen zeigte. Neben der Desorption und Zersetzung der Nitrat- und Nitrit-Spezies wurde eine Blau-Verschiebung des  $F_{2g}$ -Signals und ein deutlicher Anstieg der Ce-O-Intensität beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass das Volumen des Ceroxids deutlich reoxidiert wurde und Sauerstoffleerstellen mit Sauerstoffionen aufgefüllt wurden. Die Desorption bei 400°C führte schließlich zu einem weiteren markanten Intensitätsabfall der Nitrat- und Nitrit-Spezies. Lediglich das ionische Nitrat konnte nach der Desorption bei 400°C in größeren Mengen detektiert werden. Die Veränderungen des  $F_{2g}$ - und Ce-O-Signals fielen geringer aus. Das  $F_{2g}$ -Signal verschob sich um  $0,2\text{ cm}^{-1}$  und somit auf einen höheren Wert als nach der oxidativen Vorbehandlung. Das Ce-O-Signal gewann um 0,01 an Fläche, erreichte jedoch die ursprüngliche Intensität wie nach der oxidativen Vorbehandlung nicht. Durch die Desorption bzw. Zersetzung der Nitrat- und Nitrit-Spezies wurde der Oberflächensauerstoff auf dem Ceroxid teilweise wieder hergestellt. Gleichzeitig wanderte ein Teil des Sauerstoffs aus der Oberfläche in das Volumen des Ceroxids und füllte somit Sauerstoffleerstellen im Volumen auf. Diese Annahme wird durch die Beobachtung bekräftigt, dass das  $Ce^{3+}O_7V^{\bullet\bullet}$ -Signal an Intensität verlor. Nach einer Desorptionstemperatur von 500°C wurden keine Nitrat- und Nitrit-Spezies mehr detektiert. Das Ce-O-Signal hatte die ursprüngliche Intensität wie nach der oxidativen Vorbehandlung erreicht. Das  $F_{2g}$ -Signal verschob sich nochmals um  $0,1\text{ cm}^{-1}$  blau und erreichte einen Wert von  $464,3\text{ cm}^{-1}$ . Folglich hatte sich das Ceroxid wieder vollständig regeneriert, wobei das Volumen des Ceroxids nach dem Desorptionsprogramm stärker oxidiert war als nach der oxidativen Vorbehandlung.

**Tabelle 12:**  $NO_x$ -Speicherkapazität bei 30°C, desorbierte Mengen an  $NO_x$  während der jeweiligen Desorptionstemperatur und während des Desorptionsprogramms insgesamt desorbierte Menge an  $NO_x$ .

Experiment	$NO_x$ - Speicher- kapazität [mmol/g]	$NO_x$ - Desorption 100°C [mmol/g]	$NO_x$ - Desorption 200°C [mmol/g]	$NO_x$ - Desorption 300°C [mmol/g]	$NO_x$ - Desorption 400°C [mmol/g]	$NO_x$ - Desorption 500°C [mmol/g]	$NO_x$ - Desorption gesamt [mmol/g]
Ox. 1 Gew.-% Pd/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,33	0,048	0,026	0,128	0,087	0,047	0,336

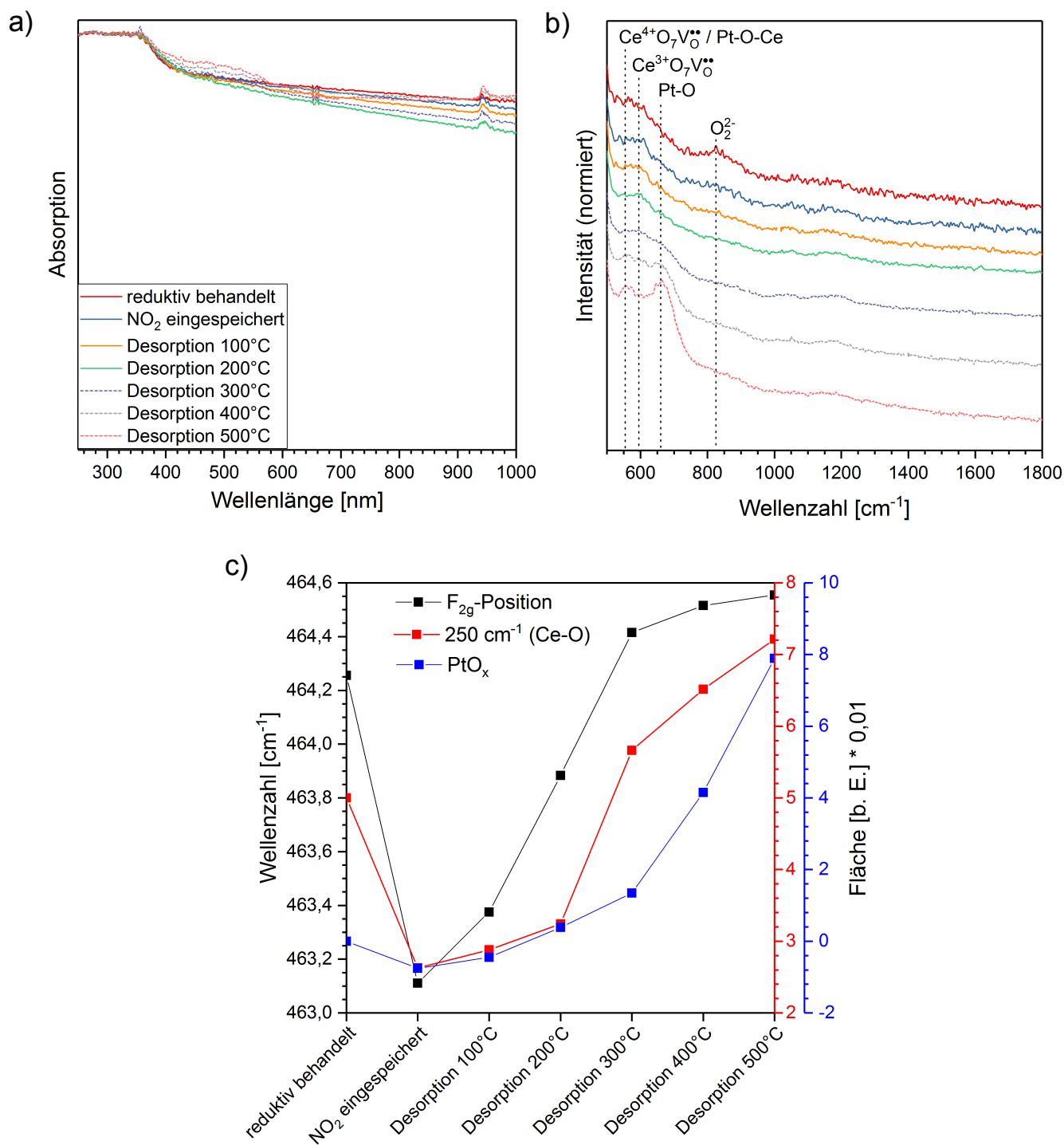
Die desorbierten Mengen an  $NO_x$  bei den jeweiligen Desorptionstemperaturen, sowie die während des Desorptionsprogramms insgesamt desorbierte  $NO_x$ -Menge sind in Tabelle 12 aufgelistet. Die zugehörigen FT-IR-Daten der Gasphase sind im Anhang in Abbildung A 24a zu finden. Bis zu einer Temperatur von 200°C waren 0,074 mmol/g  $NO_x$  desorbiert, was 22,4% der eingespeicherten  $NO_x$ -Menge entspricht. Auch bei der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe konnte beobachtet werden, dass bei 300°C mit 0,128 mmol/g (38,8%) die größte Menge an  $NO_x$  freigesetzt wurde. Im gewünschten Bereich von 200-400°C desorbierten somit 0,215 mmol/g (65,1%) an  $NO_x$ . Bis zu einer Temperatur von 500°C wurden nochmal 0,047 mmol/g  $NO_x$  freigesetzt (14,2%). Die freigesetzte Menge an  $NO_x$  betrug folglich nach dem Desorptionsprogramm 0,336 mmol/g. Daher wurden 0,006 mmol/g (1,8%)  $NO_x$  mehr freigesetzt, als in die oxidativ behandelte Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe eingespeichert wurde. Da das Ceroxid mit Palladium(II)nitrat Dihydrat beladen und anschließend bei 500°C calciniert wurde, kann es sein, dass das Palladium(II)nitrat Dihydrat nicht vollständig zersetzt wurde und  $NO_x$  in der Probe verblieb. Während die Probe in der Katalyse-Zelle ständig durchmischt und mit synthetischer Luft durchströmt wurde, gab es im Kalzinierofen weder eine Durchmischung der Probe, noch einen Austausch der umgebenden Luft, sodass ein Teil des  $NO_x$  in der Probe verbleiben konnte. Dieser verbliebene Anteil an  $NO_x$  kann dann während des Desorptionsprogramms freigesetzt worden sein und zu einer höheren desorbierten als eingespeicherten  $NO_x$ -Menge geführt haben.

#### NO<sub>x</sub>-Desorption nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in reduktiv behandeltes Pt/CeO<sub>2</sub>

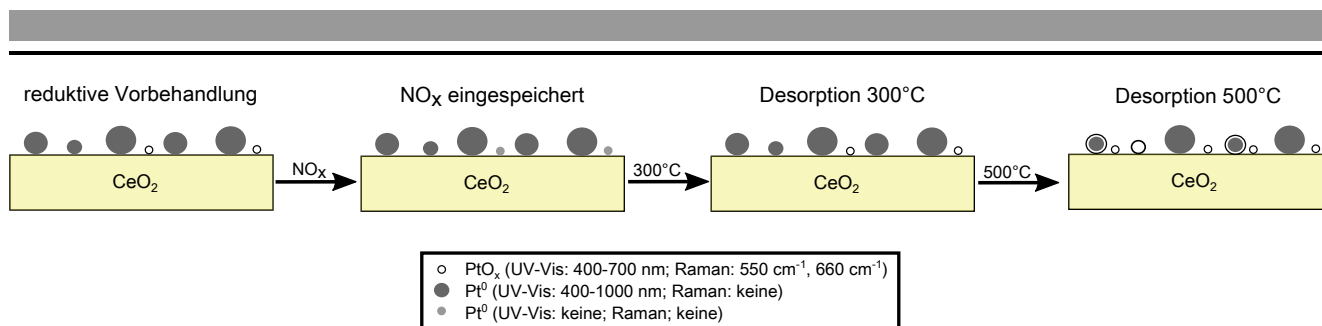
In den Abbildungen 72a und 72b sind die UV-Vis- und Raman-Spektren der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der reduktiven Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt) dargestellt. Die aus den Raman-Daten extrahierte F<sub>2g</sub>-Position, die Ce-O-Fläche und die Pt-O-Flächenänderung (660 cm<sup>-1</sup>) sind für den jeweiligen Zustand der Probe in Abbildung 72c zu sehen.

Das UV-Vis-Spektrum der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe weist nach der reduktiven Vorbehandlung zwei starke Absorptionsbanden bei 250 nm und 350 nm auf. Diese Banden können Ladungsübertragungen zwischen O(2p)- und Ce(4f)-Zuständen zugeordnet werden.<sup>[87, 155]</sup> Weiterhin wurde eine starke breite Absorption im Bereich von 400–1000 nm beobachtet, welche von metallischem Platin auf dem Ceroxid abstammte.<sup>[143]</sup> Im Bereich von 400–700 nm wurde keine zusätzliche Absorptionsbande beobachtet, sodass die Platin-Partikel auf der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe vorwiegend aus metallischem Platin bestanden (siehe Abbildung 73, reduktive Vorbehandlung). Nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung wurde schließlich eine minimale Abnahme der Absorption im Bereich von 400–1000 nm detektiert. Diese nahm nach einer NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C und 200°C weiter ab. Anschließend nahm die breite Absorption jedoch wieder zu und ab einer Desorptionstemperatur von 400°C befand sich die Absorption in etwa wieder auf dem ursprünglichen Level. Wie bereits in Kapitel 5 näher erläutert, können Zustandsänderungen der Probe zu Veränderungen des Fluidized Bed führen. Eine Veränderung des Fluidized Bed kann wiederum die Höhe verändern, auf die die Proben-Partikel aufgewirbelt werden und somit auch den Untergrund. Da der Untergrund der Raman-Spektren ähnliche Veränderungen wie bei der Absorption im Bereich von 400–1000 nm zeigte (nicht gezeigt), wurden diese Absorptionsänderungen auf Veränderungen des Fluidized Bed und somit des Untergrunds zurückgeführt. Außer den Absorptionsänderungen im Bereich von 400–1000 nm wurde zudem ab einer Desorptionstemperatur von 400°C eine zusätzliche Absorptionsbande im Bereich von 400–600 nm detektiert. Diese Absorptionsbande kann einer PtO<sub>x</sub>-Spezies zugeordnet werden<sup>[143, 144]</sup> und deutet an, dass ab einer Temperatur von 400°C eine teilweise Oxidation von Pt<sup>0</sup>-Partikeln zu PtO<sub>x</sub> stattfand (siehe Abbildung 73, Desorption 500°C). Dabei bestehen zwei Möglichkeiten der PtO<sub>x</sub>-Bildung. Kleinere Pt<sup>0</sup>-Partikel könnten vollständig zu PtO<sub>x</sub> umgewandelt worden sein, während größere Partikel lediglich oberflächlich oxidiert wurden und somit eine Schale aus PtO<sub>x</sub> mit einem Pt<sup>0</sup>-Kern entstand.<sup>[135, 136]</sup> Da sich das UV-Vis-Spektrum während der Behandlungen nicht wesentlich veränderte, kann davon ausgegangen werden, dass die Pt-Partikel auf der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe zu einem größeren Teil aus metallischem Platin bestanden und verhältnismäßig wenig PtO<sub>x</sub> in der Probe vorlag (siehe Abbildung 73, reduktive Vorbehandlung). Für ein solches Verhalten der Pt-Partikel müssten die meisten Partikel allerdings als größere metallische Pt-Partikel (>3 nm) in der Probe vorgelegen haben, da diese höhere Temperaturen benötigen, um zu PtO<sub>x</sub> oxidiert zu werden.<sup>[138–141, 160]</sup>

Im Raman-Spektrum der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe wurden die Ce-O-Signale des Ceroxids bei etwa 250 cm<sup>-1</sup> und 407 cm<sup>-1</sup>,<sup>[71]</sup> das F<sub>2g</sub>-Signal des Ceroxids bei 464,3 cm<sup>-1</sup>,<sup>[53, 69]</sup> die beiden Defektsignale des Ceroxids bei 550 cm<sup>-1</sup> (Ce<sup>4+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>) und 595 cm<sup>-1</sup> (Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>),<sup>[52–54, 71]</sup> sowie ein schwaches Signal von PtO<sub>x</sub> bei 660 cm<sup>-1</sup><sup>[100, 132, 161, 163, 164]</sup> beobachtet. Zu beachten ist, dass PtO<sub>x</sub> ebenfalls ein Signal bei 550 cm<sup>-1</sup> besitzt,<sup>[100, 132, 161, 163, 164]</sup> sodass sich das Ce<sup>4+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>-Signal des Ceroxids und das Pt-O-Ce-Signal von PtO<sub>x</sub> überschneiden. Während das UV-Vis-Spektrum keinen Hinweis auf PtO<sub>x</sub> in der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe enthielt, konnte PtO<sub>x</sub> mittels Raman-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden. Demzufolge befanden sich auf der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe größere metallische Pt-Partikel (>3 nm)<sup>[138–141, 160]</sup> und kleinere, fein verteilte PtO<sub>x</sub>-Partikel (siehe Abbildung 73, reduktive Vorbehandlung). Wie auch schon bei der oxidativ behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe führte die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung zu einer Abnahme des Pt-O-Signals bei 660 cm<sup>-1</sup> und folglich zur Reduktion des PtO<sub>x</sub> und Bildung von kleinen Pt<sup>0</sup>-Partikel (siehe Abbildung 73, NO<sub>x</sub> eingespeichert). Da in der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe deutlich weniger PtO<sub>x</sub> vorlag, war die Abnahme des Pt-O-Signals nur gering. Weiterhin wurde eine Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-



**Abbildung 72:** UV-Vis- und Raman-Spektren der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der reduktiven Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt). a) UV-Vis-Spektren im Bereich von 250–1000 nm. b) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. c) F<sub>2g</sub>-Position (schwarz), Fläche des Ce-O-Signals (250 cm<sup>-1</sup>) (rot) und Flächenänderung des Pt-O-Signals (660 cm<sup>-1</sup>) (blau) aus den Raman-Spektren.



**Abbildung 73:** Zusammensetzung der Platin-Partikel nach der reduktiven Vorbehandlung und Einfluss der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung und NO<sub>x</sub>-Desorption auf die jeweiligen Platin-Partikel.

Signals um  $1,2 \text{ cm}^{-1}$  und eine Abnahme der Ce-O-Fläche um 0,024 beobachtet. Demzufolge wurde das Ceroxid während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung reduziert und Oberflächensauerstoff für die Bildung von Nitrat- und Nitrit-Spezies verwendet. Die Desorption bei 100°C führte schließlich zu einer leichten Reoxidation des Ceroxids, wie anhand der Blau-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals zu erkennen ist. Das Ce-O- und das Pt-O-Signal gewannen nur geringfügig an Intensität. Auch eine Temperatur von 200°C führte zu keinen großen Veränderungen des Ce-O- und Pt-O-Signals, wohingegen sich das F<sub>2g</sub>-Signal um  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  blau verschob und das Volumen des Ceroxids weiter reoxidiert wurde. Folglich wanderte aktivierter Sauerstoff aus der Oberfläche in das Volumen des Ceroxids, ohne an der Oberfläche zu verbleiben. Erst eine Temperatur von 300°C verursachte größere Intensitätsänderungen im Ce-O-Signal. So nahm die Fläche des Ce-O-Signals signifikant zu und erreichte einen höheren Wert als nach der reduktiven Vorbehandlung. Gleichzeitig verschob sich das F<sub>2g</sub>-Signal nochmals um  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  blau und erreichte ebenfalls einen höheren Wert als nach der reduktiven Vorbehandlung, sodass die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 300°C zu einer signifikanten Reoxidation der Ceroxid-Oberfläche sowie des Ceroxid-Volumens führte. Das Pt-O-Signal erfuhr ebenfalls einen leichten Intensitätsanstieg, sodass darauf geschlossen werden kann, dass kleine Pt<sup>0</sup>-Partikel zu PtO<sub>x</sub> umgewandelt wurden (siehe Abbildung 73, Desorption 300°C). Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 400°C resultierte schließlich in größeren Veränderungen des Pt-O-Signals und führte somit zu weiteren PtO<sub>x</sub>-Partikeln. Dabei stieg die Menge an PtO<sub>x</sub> so stark an, dass bei  $550 \text{ cm}^{-1}$  deutlich das Pt-O-Ce-Signal zu erkennen war. Die Veränderungen des Ceroxids fielen hingegen geringer aus. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich um  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  blau und das Ce-O-Signal gewann um 0,01 an Fläche, sodass das Ceroxid im Volumen und an der Oberfläche leicht oxidiert wurde. Nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 500°C wurde nochmals ein starker Anstieg des Pt-O-Signals beobachtet und folglich weiteres metallisches Platin zu PtO<sub>x</sub> umgewandelt (siehe Abbildung 73, Desorption 500°C). Die Oberfläche des Ceroxids wurde ebenfalls leicht reoxidiert (Ce-O-Signal), während das Volumen (F<sub>2g</sub>-Position) nahezu unverändert blieb.

**Tabelle 13:** NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität bei 30°C, desorbierte Mengen an NO<sub>x</sub> während der jeweiligen Desorptionstemperatur und während des Desorptionsprogramms insgesamt desorbierte Menge an NO<sub>x</sub>.

Experiment	NO <sub>x</sub> - Speicher- kapazität [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 100°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 200°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 300°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 400°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 500°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> Desorption gesamt [mmol/g]
Red. 1 Gew.-% Pt/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,32	0,025	0,036	0,113	0,062	0,036	0,272

In Tabelle 13 sind für die reduktiv behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität, desorbierten Mengen an NO<sub>x</sub> während der jeweiligen Temperatur, sowie die insgesamt desorbierte NO<sub>x</sub>-Menge während des Desorptionsprogramms aufgelistet. Die dazugehörigen FT-IR-Daten aus der Gasphase sind im Anhang in Abbildung A 23b zu finden. Bis zu einer Temperatur von 200°C desorbierten von der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe 0,061 mmol/g NO<sub>x</sub>. Folglich wurden 19% des eingespeicherten NO<sub>x</sub> in der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe bei Temperaturen freigesetzt, bei denen ein SCR-Katalysator das NO<sub>x</sub> nicht effizient behandeln könnte. Die größte desorbierte Menge an NO<sub>x</sub> wurde mit 0,113 mmol/g (35,3%) NO<sub>x</sub> bei 300°C detektiert. Für die Verwendung der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe als passiver NO<sub>x</sub>-Adsorber ist es wünschenswert, dass das

eingespeicherte  $\text{NO}_x$  möglichst in einem Temperaturbereich von 200–350°C desorbiert.<sup>[11]</sup> In diesem Experiment wurden in einem Temperaturbereich von 200–400°C 0,175 mmol/g an desorbiertem  $\text{NO}_x$  und somit 54,7% des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  detektiert. Folglich wurde etwas mehr als die Hälfte des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  im erwünschten Temperaturbereich freigesetzt. Bei Temperaturen von 400–500°C wurden schließlich nochmals 0,036 mmol/g (11,2%) an  $\text{NO}_x$  desorbiert. Das Ceroxid wurde jedoch bis zu einer Temperatur von 500°C nicht vollständig regeneriert. So verblieben nach der  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 500°C noch 15% des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  in der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe.

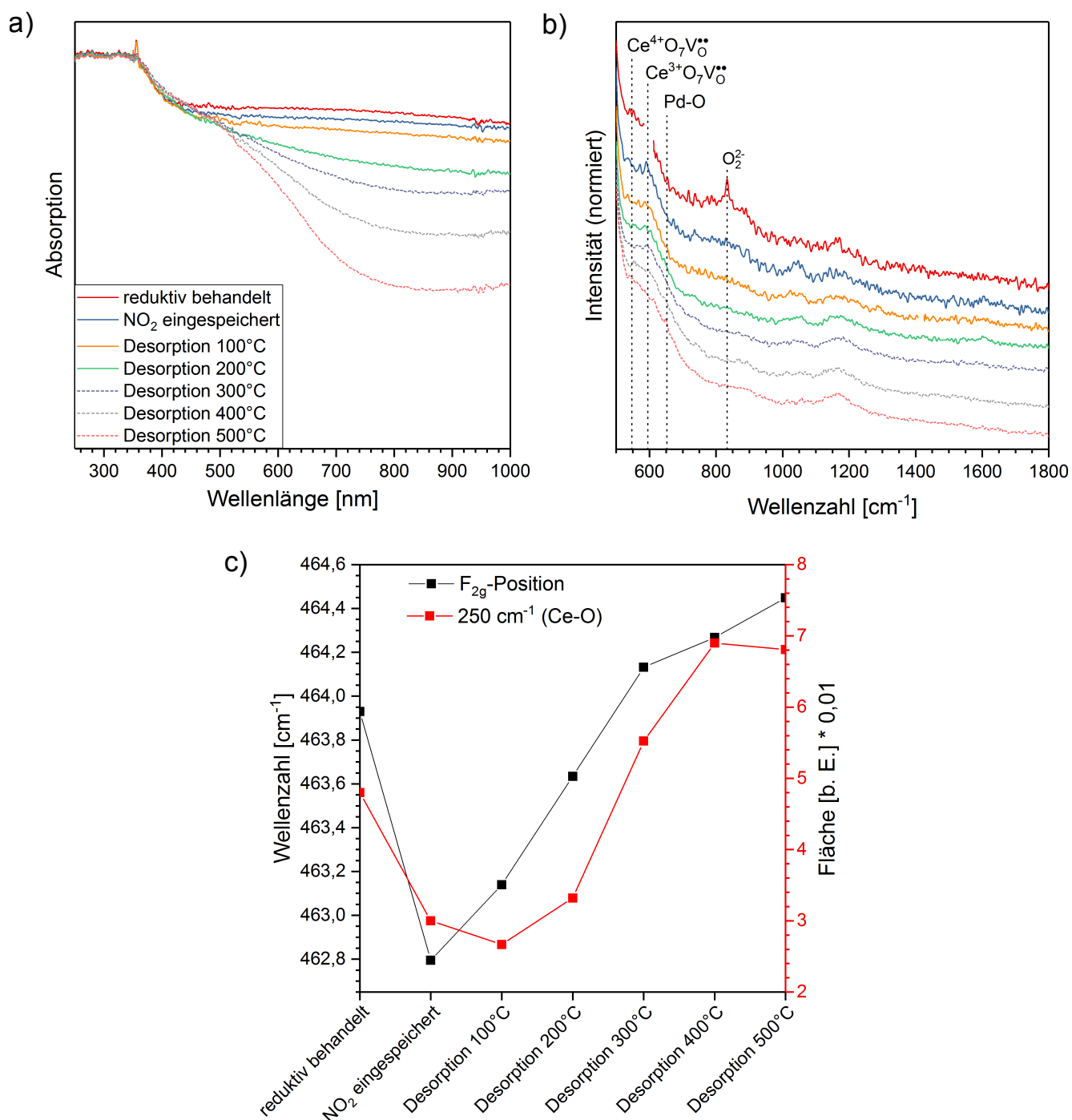
#### **$\text{NO}_x$ -Desorption nach der $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in reduktiv behandeltes Pd/CeO<sub>2</sub>**

In Abbildung 74a und 74b sind die UV-Vis- und Raman-Spektren der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der reduktiven Vorbehandlung (rot), einer Stunde  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung bei 30°C (blau) und  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt) dargestellt. Die aus den Raman-Spektren extrahierte  $\text{F}_{2g}$ -Position und Ce-O-Fläche sind für den jeweiligen Zustand in Abbildung 74c gezeigt.

Das UV-Vis-Spektrum der reduktiv behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe wies zwei starke Absorptionsbanden bei 250 nm und 350 nm auf, welche von Ladungsübertragungen zwischen O(2p)- und Ce(4f)-Zuständen des Ceroxids abstammen.<sup>[87, 155]</sup> Neben den beiden zu Ceroxid gehörenden Banden wurde ebenfalls eine breite Absorption im Bereich von 400–1000 nm beobachtet, die metallischem Pd zugeordnet wurde.<sup>[145]</sup> Die  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in die Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe führte zu keinen signifikanten Veränderungen. Obwohl im Bereich von 400–1000 nm eine leichte Absorptionsabnahme detektiert wurde, konnte diese auf Veränderungen des Fluidized Bed und somit auf Veränderungen der Probenhöhe zurückgeführt werden, die wiederum Veränderungen des Untergrunds verursachten. Bestätigt wurde diese Annahme dadurch, dass im Raman-Spektrum ebenfalls ein Abfall des Untergrunds nach der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung erfasst wurde (nicht gezeigt). Nach der  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 100°C wurde nochmals ein Abfall des Untergrunds im Bereich von 400–1000 nm des UV-Vis-Spektrums beobachtet, welcher ebenfalls im Raman-Spektrum detektiert wurde und somit mit Veränderungen des Fluidized Bed erklärt werden kann. Erst eine  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 200°C führte zu merklichen Veränderungen des UV-Vis-Spektrums. Der Verlauf des UV-Vis-Spektrums im Bereich von 400–1000 nm veränderte sich signifikant, sodass mit steigender Wellenlänge die Absorption der Probe abnahm. Die erhöhte Absorption im Bereich von 400–800 nm kann dabei auf eine Bande des PdO zurückgeführt werden. Daraus kann schließlich geschlossen werden, dass bei einer Temperatur von 200°C und synthetischer Luft ein Teil des metallischen Palladiums zu PdO oxidiert wurde. Wie anhand der UV-Vis-Spektren zu erkennen ist, nahm die Oxidation von metallischem Palladium mit steigender Temperatur zu. Je höher die Temperatur war, auf die die Probe für die  $\text{NO}_x$ -Desorption geheizt wurde, umso deutlicher trat eine Bande im Bereich von 400–800 nm heraus. Im Gegenzug dazu sank die breite Desorption im Bereich von 400–1000 nm, welche von metallischem Palladium herrührte. Nach einer  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 500°C lag sowohl PdO als auch metallisches Pd in der Probe vor. Es kann davon ausgegangen werden, dass zuerst die kleinen Pd-Partikel vollständig oxidiert wurden und mit steigender Temperatur immer mehr größere Partikel von der Oxidation betroffen waren.<sup>[133, 140, 141]</sup> Folglich sollte ein Gemisch aus kleinen, fein verteilten PdO-Partikeln und größeren, metallischen Pd-Partikeln nach der Desorption bei 500°C auf der Probe vorgelegen haben.

Das Raman-Spektrum nach der reduktiven Vorbehandlung der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe wies charakteristische Signale des Ceroxids auf. Neben den Ce-O-Signalen bei 250 cm<sup>-1</sup> und 407 cm<sup>-1</sup>,<sup>[71]</sup> wurden das  $\text{F}_{2g}$ -Signal bei 463,9 cm<sup>-1</sup><sup>[53, 69]</sup> und die Defektsignale bei 550 cm<sup>-1</sup> ( $\text{Ce}^{4+}\text{O}_7\text{V}_\bullet^\bullet$ ) und 595 cm<sup>-1</sup> ( $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\bullet^\bullet$ )<sup>[52-54, 71]</sup> beobachtet. Das Ce-O-Signal bei 250 cm<sup>-1</sup> der reduktiv behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe besaß eine um 0,015 kleinere Fläche als bei der reduktiv behandelten CeO<sub>2</sub>-Probe. Das  $\text{F}_{2g}$ -Signal war ebenfalls im Vergleich zur reduktiv behandelten CeO<sub>2</sub>-Probe um 0,4 cm<sup>-1</sup> rot-verschoben. Folglich war das Ceroxid in der reduktiv behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe stärker reduziert als in der reinen, reduktiv behandelten CeO<sub>2</sub>-Probe. Von der Reduktion waren sowohl die Oberfläche, als auch das Volumen des Ceroxids betroffen. Eine Reduktion der Oberfläche wurde zudem durch die Detektion von Peroxid bei 834 cm<sup>-1</sup> auf der Probe bestätigt.<sup>[57, 74]</sup> Signale des Palladiumoxids konnten hingegen nicht beobachtet werden, sodass vorwiegend metallisches Palladium in der





**Abbildung 74:** UV-Vis- und Raman-Spektren der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der reduktiven Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt). a) UV-Vis-Spektren im Bereich von 250–1000 nm. b) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. c) F<sub>2g</sub>-Position (schwarz) und Fläche des Ce-O-Signals (250 cm<sup>-1</sup>) (rot) aus den Raman-Spektren.

Probe vorlag. Die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung führte zu einer weiteren Rot-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals, sowie zu einer Abnahme der Ce-O-Fläche. Demzufolge wurde die Probe während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung weiter reduziert. Jedoch konnten auf der Oberfläche der Probe keine Peroxide mehr beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Peroxide durch die gebildeten Nitratre und Nitrite verdrängt wurden. Nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung wurde zudem ionisches Nitrat (1040 cm<sup>-1</sup>) detektiert. Andere Nitrat- oder Nitrit-Spezies konnten nicht erfasst werden. Außerdem war das 2LO-Signal (1168 cm<sup>-1</sup>) des Ceroxids ebenfalls schwach zu erkennen.<sup>[69]</sup>

Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C führte zu einer Abnahme des ionischen Nitrats. Gleichzeitig nahm ebenfalls die Ce-O-Fläche geringfügig ab, wohingegen das F<sub>2g</sub>-Signal eine Blau-Verschiebung um 0,3 cm<sup>-1</sup> erfuhr. Eine Blau-Verschiebung ist auf eine Reoxidation des Ceroxid-Volumens zurückzuführen, sodass darauf geschlossen werden kann, dass Sauerstoff aus der Oberfläche in das Volumen des Ceroxids diffundierte. Dabei nahm der Sauerstoff an der Oberfläche ab. Nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 200°C gewann das Ce-O-Signal an Intensität und das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich um 0,5 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen. Demzufolge führte die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 200°C zu einer leichten Reoxidation der Oberfläche und des Volumens des Ceroxids. Außerdem wurde ein schwaches Pd-O-Signal detektiert, was auf die Oxidation von metallischem Palladium zu PdO hindeutete. Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 300°C führte zu einer weiteren Reoxidation des Ceroxids. Die Ce-O-Fläche nahm um 0,022 zu und erreichte einen höheren Wert als nach der reduktiven Vorbehandlung. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich abermals um +0,5 cm<sup>-1</sup> und erreichte ebenfalls einen höheren Wert als nach der reduktiven Vorbehandlung. Die Intensität des ionischen Nitrats nahm hingegen ab. Ab einer Temperatur von 400°C wurde kein ionisches Nitrat mehr detektiert. Im Gegenzug dazu stieg die Intensität des Pd-O-Signals an, sodass mit steigender Temperatur immer mehr PdO gebildet wurde. Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 400°C und 500°C führte zu einer Blau-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals um 0,1 cm<sup>-1</sup> und 0,2 cm<sup>-1</sup>. Das Ce-O-Signal hingegen gewann lediglich nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 400°C an Intensität.

**Tabelle 14:** NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität bei 30°C, desorbierte Mengen an NO<sub>x</sub> während der jeweiligen Desorptionstemperatur und während des Desorptionsprogramms insgesamt desorbierte Menge an NO<sub>x</sub>.

Experiment	NO <sub>x</sub> - Speicher- kapazität [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 100°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 200°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 300°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 400°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 500°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> Desorption gesamt [mmol/g]
Red. 1 Gew.-% Pd/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,28	0,029	0,034	0,097	0,074	0,038	0,272

In Tabelle 14 sind die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität, die bei der jeweiligen Temperatur desorbierten Mengen an NO<sub>x</sub>, sowie die desorbierte NO<sub>x</sub>-Menge während des gesamten Desorptionsprogramms für die reduktiv behandelte Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe aufgelistet. Die dazugehörigen FT-IR-Daten der Gasphase sind im Anhang in Abbildung A 24b zu finden. Bis zu einer Temperatur von 200°C waren 0,063 mmol/g (22,5%) NO<sub>x</sub> desorbiert. Die höchste Menge an NO<sub>x</sub> desorbierte bei 300°C, wobei im gewünschten Bereich von 200-400°C 0,171 mmol/g (61,1%) freigesetzt wurden. Im Bereich von 400-500°C wurden nochmals 0,038 mmol/g (13,6%) NO<sub>x</sub> desorbiert. Nach dem Desorptionsprogramm waren 97,1% des eingespeicherten NO<sub>x</sub> wieder freigesetzt worden, sodass die Probe nahezu vollständig regeneriert wurde. Der Großteil des eingespeicherten NO<sub>x</sub> wurde dabei im gewünschten Bereich von 200-400°C desorbiert. Zu beachten ist jedoch auch, dass eine signifikante Menge an NO<sub>x</sub> unter 200°C desorbierte.

### 8.3.3 NO<sub>x</sub>-Desorption nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in oxidativ behandeltes EM/CeO<sub>2</sub>

#### NO<sub>x</sub>-Desorption nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in oxidativ behandeltes Pt/CeO<sub>2</sub>

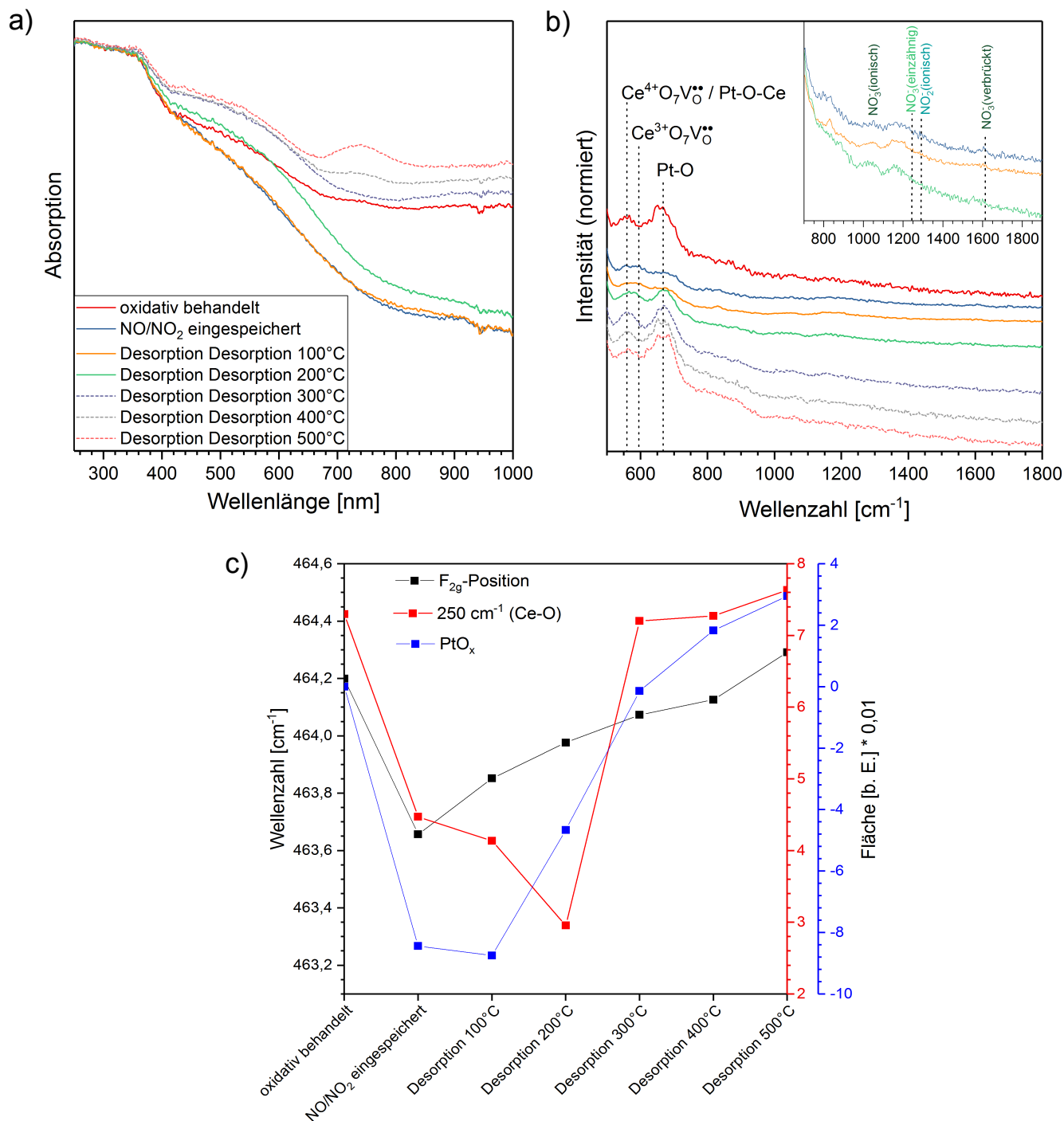
In Abbildung 75a und 75b sind die UV-Vis- und Raman-Spektren der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der oxidativen Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt) dargestellt. Die F<sub>2g</sub>-Position

(schwarz), Ce-O-Fläche (rot) und Pt-O-Flächenänderung (blau) aus den Raman-Spektren sind für den jeweiligen Zustand der Probe in Abbildung 75c gezeigt.

Im UV-Vis-Spektrum der oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe waren zwei starke Absorptionsbanden bei 250 nm und 350 nm zu sehen, welche aus Ladungsübertragungen zwischen O(2p)- und Ce(4f)-Zuständen des Ceroxids resultierten.<sup>[87, 155]</sup> Neben den beiden Absorptionsbanden des Ceroxids war eine breite Absorptionsbande im Bereich von 400–700 nm zu sehen. Diese Absorptionsbande wurde PtO<sub>x</sub> auf dem Ceroxid zugeordnet.<sup>[143, 144]</sup> Außerdem war die Absorption im Bereich von 400–1000 nm zusätzlich erhöht, was auf metallisches Platin zurückgeführt werden könnte.<sup>[143]</sup> Nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung wurde eine Abnahme der PtO<sub>x</sub>-Absorptionsbande beobachtet. Diese Abnahme wurde auf die Umwandlung von kleinen, fein verteilten PtO<sub>x</sub>-Partikeln zu Pt<sup>0</sup>-Partikeln zurückgeführt. Gleichzeitig nahm ebenfalls die Absorption im Bereich von 700–1000 nm ab. Dabei ist es unwahrscheinlich, dass diese Absorptionsabnahme mit einer Abnahme von metallischem Platin zusammenhängt. Folglich wird angenommen, dass diese Absorptionsabnahme ebenfalls mit der Abnahme des PtO<sub>x</sub> zusammenhängt. Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C führte hingegen zu keinen Veränderungen des UV-Vis-Spektrums. Ein Teil der Pt<sup>0</sup>-Partikel wurde ab einer Temperatur von 200°C wieder zu PtO<sub>x</sub> umgewandelt, wie anhand der Intensitätszunahme der Absorptionsbande im Bereich von 400–700 nm zu sehen ist. Die breite Absorptionsbande des PtO<sub>x</sub> gewann nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 300°C schließlich nochmals an Intensität. Gleichzeitig stieg ebenfalls die Absorption im Bereich von 700–1000 nm. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führte lediglich zu einer Erhöhung der Absorption im Bereich von 700–1000 nm sowie zu einer zusätzlichen, zunehmenden Absorptionsbande um 740 nm. Dabei wird angenommen, dass diese Absorptionszunahmen mit der Bildung von weiterem PtO<sub>x</sub> zusammenhängen und folglich mit steigender Temperatur die Menge an PtO<sub>x</sub> zunahm.

Das Raman-Spektrum der oxidativ behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe wies Signale bei 250 cm<sup>-1</sup>, 407 cm<sup>-1</sup>, 464,2 cm<sup>-1</sup>, 550 cm<sup>-1</sup>, 595 cm<sup>-1</sup> und 660 cm<sup>-1</sup> auf. Die Signale bei 250 cm<sup>-1</sup> und 407 cm<sup>-1</sup> wurden Ce-O-Oberflächenschwingungen des Ceroxids zugeordnet,<sup>[71]</sup> wohingegen das Signal bei 464,2 cm<sup>-1</sup> von Schwingungen der CeO<sub>8</sub>-Einheiten im Volumen des Ceroxids abstammte.<sup>[53, 69]</sup> Das Signal bei 550 cm<sup>-1</sup> bestand aus einer Überlagerung des Ce<sup>4+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>-Defektsignals des Ceroxid-Volumens<sup>[71]</sup> mit dem Pt-O-Ce-Signal der auf dem Ceroxid verankerten PtO<sub>x</sub>-Partikel.<sup>[100, 132, 161, 163, 164]</sup> Weiterhin waren ein Defektsignal (Ce<sup>4+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>) des Ceroxids bei 595 cm<sup>-1</sup>, sowie die Pt-O-Schwingung des PtO<sub>x</sub>-Partikels bei 660 cm<sup>-1</sup> zu finden. Die NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das Ceroxid führte zu einer Abnahme der beiden Signale bei 550 cm<sup>-1</sup> und 660 cm<sup>-1</sup>. Das Pt-O-Signal bei 660 cm<sup>-1</sup> verlor dabei um 0,082 an Fläche. Folglich kam es zu einer Abnahme des PtO<sub>x</sub> und das PtO<sub>x</sub> wurde zu Pt<sup>0</sup> umgewandelt. Außerdem wurde eine Reduktion des Ceroxids beobachtet. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich um etwa -0,55 cm<sup>-1</sup> und die Ce-O-Fläche nahm um 0,03 ab. Durch die NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe entstanden zudem Signale des ionischen (1040 cm<sup>-1</sup>), einzähnigen (1248 cm<sup>-1</sup>) und verbrückten Nitrats (1610 cm<sup>-1</sup>) und des ionischen Nitrits (1292 cm<sup>-1</sup>). Eine Quantifizierung der Nitrat- und Nitrit-Spezies konnte auf Grund des zu geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht durchgeführt werden.

Nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C zeigte das Pt-O-Signal nahezu keine Veränderungen, wohingegen das Volumen des Ceroxids leicht reoxidiert wurde und infolgedessen das F<sub>2g</sub>-Signal eine Blau-Verschiebung von 0,2 cm<sup>-1</sup> erfuhr. Die Ce-O-Fläche nahm auf Grund der Diffusion des Sauerstoffs aus der Oberfläche in das Volumen des Ceroxids leicht ab. Verbrücktes Nitrat war nach der Desorption bei 100°C nicht mehr zu beobachten. Die Desorption bei 200°C führte zu einem Intensitätsanstieg des ionischen Nitrats. Über die Intensitäten des einzähnigen Nitrats und ionischen Nitrits konnten auf Grund des ungenügenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses keine eindeutigen Aussagen getroffen werden. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich nochmals um 0,1 cm<sup>-1</sup> blau. Während das Ce-O-Signal signifikant an Fläche verlor, nahm die Intensität des PtO<sub>x</sub>-Signals deutlich zu. Demzufolge kann die Abnahme des Ce-O-Signals zwei Ursachen gehabt haben. Zum einen könnte Sauerstoff aus der Oberfläche des Ceroxids in das Volumen diffundiert sein. Zum anderen könnte der Sauerstoff aus der Oberfläche des Ceroxids auf das Platin übergegangen sein und es wurde infolgedessen PtO<sub>x</sub> gebildet. Die Bildung von PtO<sub>x</sub> durch Sauerstoff aus dem Ceroxid wurde schon früher in der Literatur beobachtet. So konnte mit Hilfe von <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Experimenten gezeigt werden, dass PtO<sub>x</sub> bevorzugt durch <sup>16</sup>O<sup>2-</sup> aus dem Ceroxid anstatt



**Abbildung 75:** UV-Vis- und Raman-Spektren der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der oxidativen Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt). a) UV-Vis-Spektren im Bereich von 250–1000 nm. b) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. In der Einfügung ist eine vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung (blau) und Desorption bei 100°C (gelb) und 200°C (grün) im Bereich von 700–1900 cm<sup>-1</sup> dargestellt. c) F<sub>2g</sub>-Position (schwarz), Fläche des Ce-O-Signals (250 cm<sup>-1</sup>) (rot) und Flächenänderung des Pt-O-Signals (660 cm<sup>-1</sup>) (blau) aus den Raman-Spektren.

durch  $^{18}\text{O}_2$  aus der Luft gebildet wird.<sup>[132]</sup> Nach der  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 300°C wurde eine Oxidation von weiterem  $\text{Pt}^0$  zu  $\text{PtO}_x$  beobachtet. Die Pt-O-Fläche wies daraufhin die gleiche Fläche wie nach der oxidativen Vorbehandlung auf. Neben der Oxidation von  $\text{Pt}^0$  wurde ebenfalls die Oxidation der Ceroxid-Oberfläche und des -Volumens beobachtet. Das  $\text{F}_{2g}$ -Signal verschob sich um  $0,1\text{ cm}^{-1}$  blau und die Ce-O-Fläche nahm um 0,042 auf den ursprünglichen Wert nach der oxidativen Vorbehandlung zu. Auf Grund des zu geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses konnten keine Nitrats und Nitrite mehr detektiert werden. Die  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 400°C führte zu keinen merklichen Veränderungen des Ce-O-Signals und auch das  $\text{F}_{2g}$ -Signal verschob sich nur unwesentlich. Lediglich das Pt-O-Signal bei  $660\text{ cm}^{-1}$  gewann nochmals an Intensität und größere  $\text{Pt}^0$ -Partikel wurden zu  $\text{PtO}_x$ -oxidiert. Dabei erreichte das Pt-O-Signal eine höhere Intensität als nach der oxidativen Vorbehandlung. Nach der  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 500°C wurde nochmals ein Intensitätsanstieg des Pt-O-Signals und somit eine weitere Zunahme an  $\text{PtO}_x$  beobachtet. Das Ceroxid selbst wurde ebenfalls leicht reoxidiert, wie anhand der leichten Blau-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals und Zunahme der Ce-O-Fläche zu sehen war.

**Tabelle 15:**  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität bei 30°C, desorbierte Mengen an  $\text{NO}_x$  während der jeweiligen Desorptionstemperatur und während des Desorptionsprogramms insgesamt desorbierte Menge an  $\text{NO}_x$ .

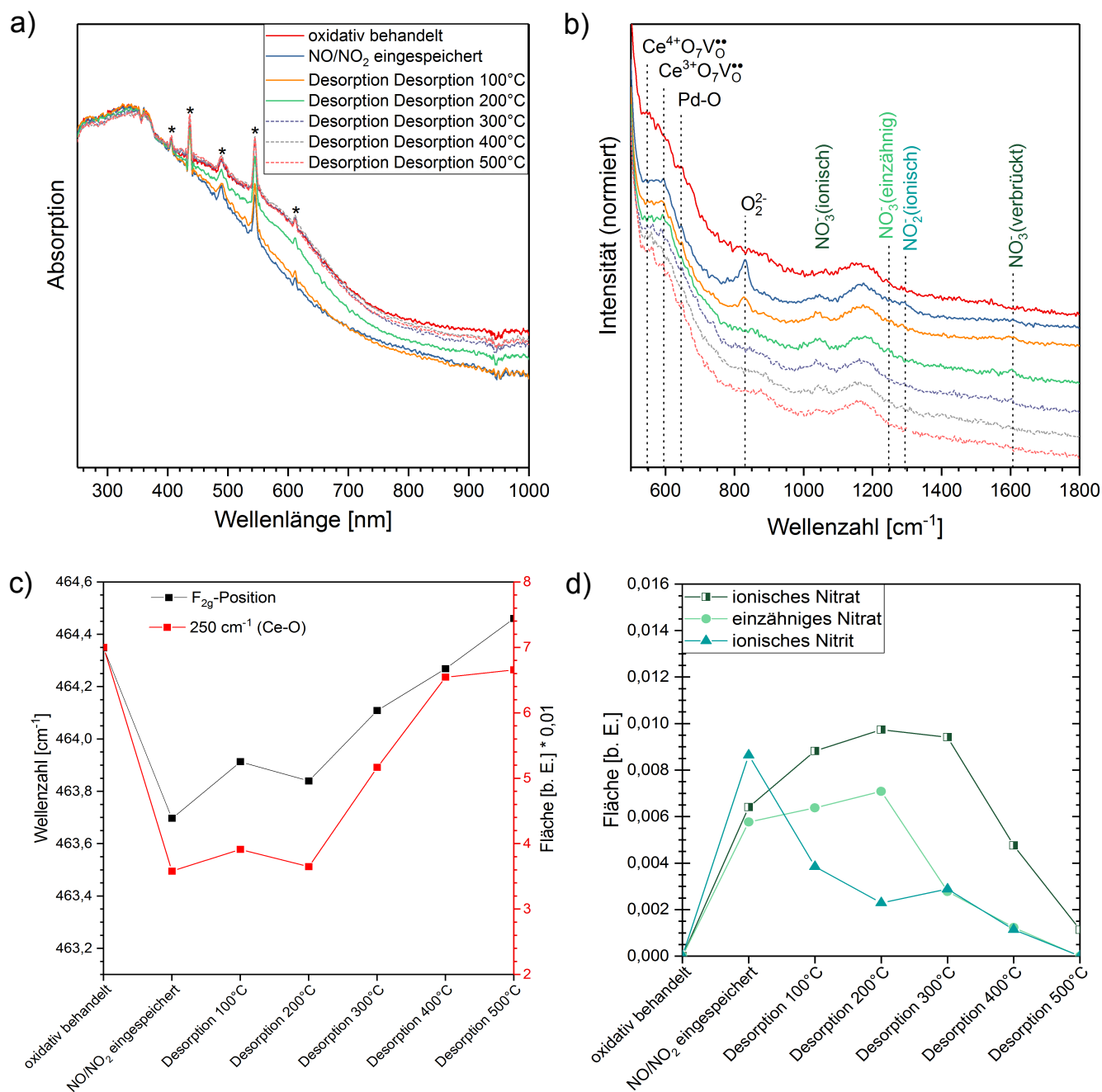
Experiment	$\text{NO}_x$ - Speicher- kapazität [mmol/g]	$\text{NO}_x$ - Desorption 100°C [mmol/g]	$\text{NO}_x$ - Desorption 200°C [mmol/g]	$\text{NO}_x$ - Desorption 300°C [mmol/g]	$\text{NO}_x$ - Desorption 400°C [mmol/g]	$\text{NO}_x$ - Desorption 500°C [mmol/g]	$\text{NO}_x$ - Desorption gesamt [mmol/g]
Ox. 1 Gew.-% Pt/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,24	0,023	0,045	0,069	0,053	0,028	0,218

In Tabelle 15 sind die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität, die desorbierten Mengen an  $\text{NO}_x$  bei der jeweiligen Temperatur sowie die gesamte während des Desorptionsprogramms desorbierte  $\text{NO}_x$ -Menge für die oxidativ behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe aufgelistet. Die dazugehörigen FT-IR-Daten der Gasphase sind im Anhang in Abbildung A 23c zu finden. Bis zu einer Temperatur von 200°C waren bereits 28,3% (0,068 mmol/g) des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  desorbiert. Jedoch ist eine Desorption des  $\text{NO}_x$  unterhalb von 200°C für die Verwendung der Probe als passiver  $\text{NO}_x$ -Adsorber unerwünscht. Im erwünschten Bereich von 200-400°C wurden hingegen 0,122 mmol/g freigesetzt, was in etwa der Hälfte des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  entspricht. Bis zu einer Temperatur von 500°C desorbierten nochmal 0,028 mmol/g (11,7%). Folglich befanden sich auch nach dem Desorptionsprogramm noch 9,2% des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  in der Probe.

#### **$\text{NO}_x$ -Desorption nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in oxidativ behandeltes Pd/CeO<sub>2</sub>**

In Abbildung 76a und 76b sind die UV-Vis- und Raman-Spektren der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der oxidativen Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hell-rot gestrichelt) dargestellt. Abbildung 76c zeigt die aus den Raman-Spektren extrahierte  $\text{F}_{2g}$ -Position und Ce-O-Fläche, wohingegen Abbildung 76d die Flächen des ionischen und einzähnigen Nitrats sowie des ionischen Nitrits zeigt. Die Flächen des verbrückten Nitrats konnten auf Grund des schwachen Signals nicht quantifiziert werden.

Das UV-Vis-Spektrum der oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe wies zwei starke Absorptionsbanden bei 250 nm und 350 nm auf. Diese beiden Absorptionsbanden resultierten aus Ladungsübertragungen zwischen O(2p)- und Ce(4f)-Zuständen des Ceroxids.<sup>[87, 155]</sup> Außerdem wurde eine breite Absorptionsbande im Bereich von 400–800 nm beobachtet, die PdO zugeordnet wurde.<sup>[142]</sup> Neben dieser breiten Absorptionsbande wurde ebenfalls eine erhöhte Absorption im Bereich von 400–1000 nm detektiert. Diese erhöhte Absorption könnte entweder auf metallisches Pd zurückzuführen sein<sup>[145]</sup> oder auf einen unterschiedlichen Messsonden-Abstand zwischen Weißstandard und Probe. Wie bereits erwähnt, verursachen unterschiedliche Höhen der Probe und somit Abstände zwischen Messsonde und Probe verschiedene Untergründe. Weiterhin wurden scharfe Signale bei 405 nm, 437 nm, 490 nm, 545 nm und 612 nm beobachtet. Diese mit \* markierten Signale resultierten aus der Messung des MgO als Weißstandard bei angeschaltetem Licht und stammten



**Abbildung 76:** UV-Vis- und Raman-Spektren der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der oxidativen Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt). a) UV-Vis-Spektren im Bereich von 250–1000 nm. Die mit \* markierten Signale resultierten aus dem angeschalteten Raumlicht während des Vermessens des Weißstandards (siehe Anhang Abbildung A 25). b) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. c) F<sub>2g</sub>-Position (schwarz) und Fläche des Ce-O-Signals (250 cm<sup>-1</sup>) (rot) aus den Raman-Spektren. d) Flächen des ionischen, einzähnigen und verbrückten Nitrat- und des ionischen Nitrit-Signals aus den Raman-Spektren.

somit nicht von der Probe selbst ab. Die NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in das Pd/CeO<sub>2</sub> führte zu einer signifikanten Abnahme der Absorptionsbande im Bereich von 400–800 nm. Dementsprechend kann darauf geschlossen werden, dass PdO über die Reaktion mit NO/NO<sub>2</sub> zu Pd<sup>0</sup> reduziert wurde. Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C verursachte hingegen keine Veränderungen des UV-Vis-Spektrums der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe. Erst ab einer Temperatur von 200°C stieg die Absorptionsbande im Bereich von 400–800 nm wieder an. Die Absorptionsbande erreichte jedoch nicht die ursprüngliche Intensität nach der oxidativen Vorbehandlung, sodass davon ausgegangen werden kann, dass nur ein Teil des Pd<sup>0</sup> wieder zu PdO umgewandelt wurde. Ab einer Temperatur von 300°C hingegen war die ursprüngliche Intensität der Absorptionsbande im Bereich von 400–800 nm und somit auch die ursprüngliche PdO-Konzentration wieder erreicht. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führte zu keinen signifikanten Veränderungen des UV-Vis-Spektrums.

Das Raman-Spektrum der oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe besaß Signale bei 250 cm<sup>-1</sup>, 407 cm<sup>-1</sup>, 464,3 cm<sup>-1</sup>, 550 cm<sup>-1</sup>, 595 cm<sup>-1</sup>, 650 cm<sup>-1</sup> und 1168 cm<sup>-1</sup>. Die beiden Signale bei 250 cm<sup>-1</sup> und 407 cm<sup>-1</sup> können Ce-O-Oberflächenschwingungen des Ceroxids zugeordnet werden.<sup>[71]</sup> Das dominante Signal bei 464,3 cm<sup>-1</sup> wird hingegen der F<sub>2g</sub>-Mode und somit dem Volumen des Ceroxids zugeordnet.<sup>[53, 69]</sup> Ein weiteres Volumen-Signal des Ceroxids befindet sich bei 1168 cm<sup>-1</sup> und entspricht einer 2LO-Mode des Ceroxids.<sup>[69]</sup> Außerdem befinden sich die Defektsignale des Ceroxids bei 550 cm<sup>-1</sup> (Ce<sup>4+</sup>O<sub>7</sub>V<sup>••</sup>) und 595 cm<sup>-1</sup> (Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sup>••</sup>).<sup>[52–54, 71]</sup> Das Signal um 650 cm<sup>-1</sup> wird hingegen einer Pd-O-Schwingung zugeordnet.<sup>[133, 164]</sup> Folglich kann darauf geschlossen werden, dass PdO auf der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe vorlag. Nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nahm das Pd-O-Signal bei 650 cm<sup>-1</sup> und somit auch die Menge an PdO in der Probe ab. Dabei wurde das PdO mit Hilfe des NO zu Pd<sup>0</sup> reduziert. Das Ceroxid wurde ebenfalls während der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung reduziert. So verschob sich das F<sub>2g</sub>-Signal um 0,6 cm<sup>-1</sup> rot und die Ce-O-Fläche nahm um 0,034 ab. Gleichzeitig stieg die Intensität des Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sup>••</sup>-Signals an. Außerdem wurden Oberflächendefekte anhand des Peroxid-Signals bei 830 cm<sup>-1</sup> detektiert, welche auf Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche hindeuten.<sup>[57, 74]</sup> Die NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung führte zudem zur Bildung von ionischem und einzähnigem Nitrat sowie ionischem Nitrit. Die Bildung anderer Nitrat oder Nitrit-Spezies konnte mit Hilfe der Raman-Spektroskopie nicht detektiert, jedoch auch nicht ausgeschlossen werden. Nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C verloren die ionischen Nitrite an Intensität, wohingegen die Intensität des ionischen und einzähnigen Nitrats anstieg. Es wurde zudem ebenfalls ein schwaches Signal des verbrückten Nitrats beobachtet. Folglich kam es bei einer Temperatur von 100°C vermutlich zu einer Umwandlung des ionischen Nitrits zu ionischem, einzähnigem und verbrücktem Nitrat. Gleichzeitig nahm die Intensität der Peroxide und somit Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche ab. Die Ce-O-Fläche nahm um 0,002 zu und das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich um +0,2 cm<sup>-1</sup>. Es kann daher angenommen werden, dass das Ceroxid bei 100°C leicht reoxidiert wurde. Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 200°C führte zu einer weiteren Abnahme des ionischen Nitrits und Zunahme des ionischen, einzähnigen und verbrückten Nitrats. Erst ab einer Temperatur von 300°C wurde eine Abnahme des einzähnigen und verbrückten Nitrats beobachtet. Das ionische Nitrat und ionische Nitrit blieben hingegen nahezu unverändert. Das Ceroxid zeigte ebenfalls nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 300°C eine signifikante Veränderung. So wurde sowohl das Volumen, als auch die Oberfläche des Ceroxids reoxidiert. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich um 0,3 cm<sup>-1</sup> blau und das Defektsignal bei 595 cm<sup>-1</sup> verlor an Intensität. Die Ce-O-Fläche nahm um 0,016 zu. Nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 400°C wurde das Volumen und die Oberfläche des Ceroxids weiter reoxidiert, wie anhand der Blau-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals (+0,15 cm<sup>-1</sup>) und Flächenzunahme des Ce-O-Signals (+0,014) zu sehen war. Gleichzeitig verloren das ionische und einzähnige Nitrat sowie das ionische Nitrit signifikant an Intensität. Nach einer Temperatur von 500°C konnte schließlich kein einzähniges Nitrat und ionisches Nitrit mehr beobachtet werden. Lediglich das ionische Nitrat war noch schwach im Raman-Spektrum zu erkennen. Die Intensität des Ce-O-Signals blieb bei einer NO<sub>x</sub>-Desorption bei 500°C in etwa konstant, wohingegen das F<sub>2g</sub>-Signal eine Blau-Verschiebung von 0,2 cm<sup>-1</sup> aufwies.

**Tabelle 16:** NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität bei 30°C, desorbierte Mengen an NO<sub>x</sub> während der jeweiligen Desorptionstemperatur und während des Desorptionsprogramms insgesamt desorbierte Menge an NO<sub>x</sub>.

Experiment	NO <sub>x</sub> - Speicher- kapazität [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 100°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 200°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 300°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 400°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 500°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> Desorption gesamt [mmol/g]
Ox. 1 Gew.-% Pd/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,24	0,029	0,027	0,077	0,072	0,043	0,248

Die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität, die bei der jeweiligen Temperatur desorbierten Mengen an NO<sub>x</sub>, sowie die während des Desorptionsprogramms insgesamt desorbierte NO<sub>x</sub>-Menge sind in Tabelle 16 aufgelistet. Die dazugehörigen FT-IR-Daten aus der Gasphase sind im Anhang in Abbildung A 24c zu finden. Um die Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe als passiven NO<sub>x</sub>-Adsorber verwenden zu können, sollte unterhalb von 200°C kein NO<sub>x</sub> freigesetzt werden. Jedoch desorbierten 0,056 mmol/g NO<sub>x</sub> und somit 23,3% des eingespeicherten NO<sub>x</sub> bei ≤200°C. In dem Temperaturbereich von 200–400°C wurde 0,149 mmol/g (62,1%) desorbiertes NO<sub>x</sub> beobachtet und bei 400–500°C desorbierten nochmals 0,043 mmol/g (17,9%) NO<sub>x</sub>. Insgesamt wurden in der Gasphase während der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 30–500°C 0,248 mmol/g NO<sub>x</sub> beobachtet. Dies entspricht mehr NO<sub>x</sub> als in der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der oxidativen Vorbehandlung eingespeichert wurde. Die 0,08 mmol/g (3,33%) NO<sub>x</sub>, die mehr freigesetzt wurden, können jedoch durch in der Probe verbliebenes NO<sub>x</sub> nach der Zersetzung des Palladium(II)nitrat Dihydrats erklärt werden. Gemäß der FT-IR-Daten konnte die Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe somit bis zu einer Temperatur von 500°C vollständig regeneriert werden.

#### 8.3.4 NO<sub>x</sub>-Desorption nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in reduktiv behandeltes EM/CeO<sub>2</sub>

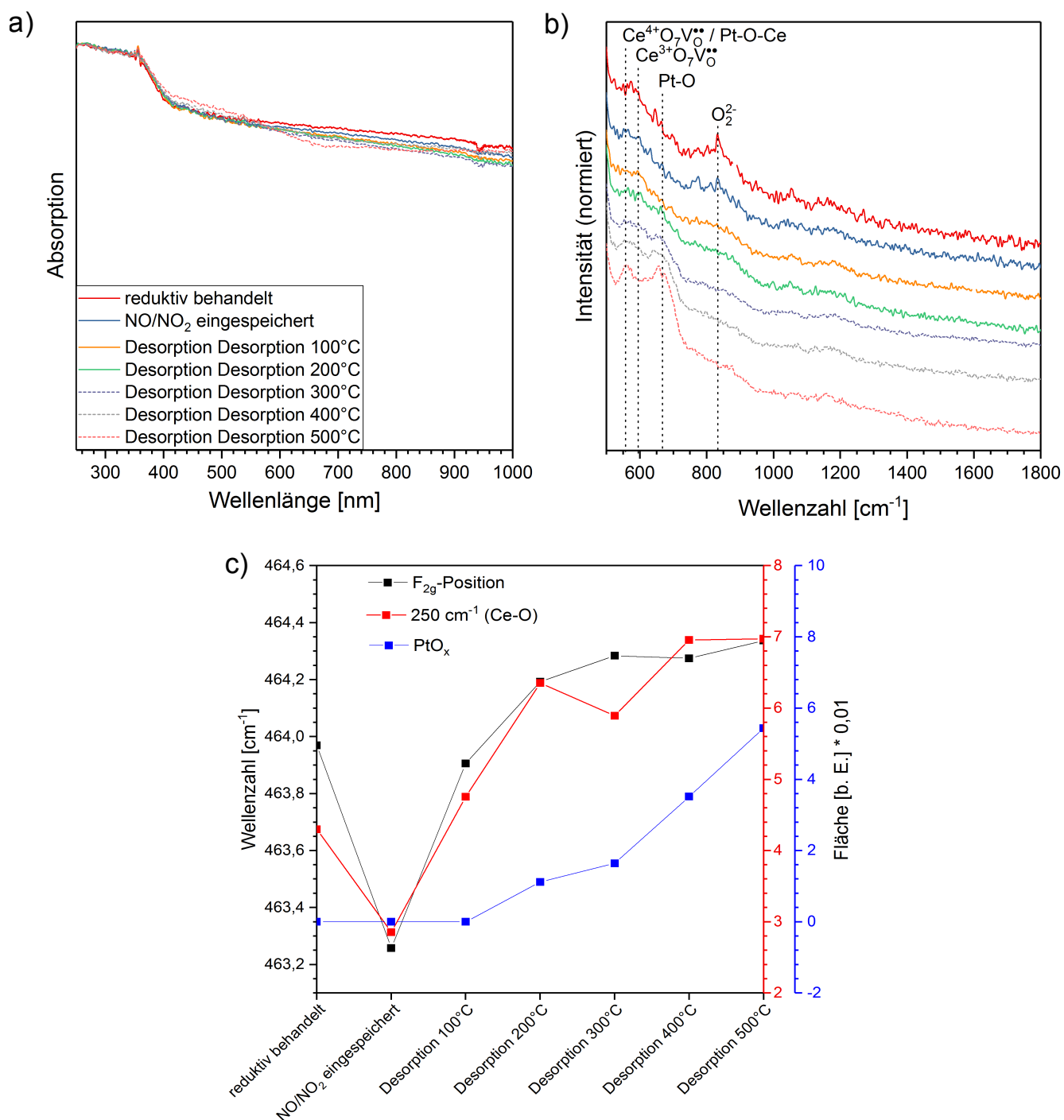
##### NO<sub>x</sub>-Desorption nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in reduktiv behandeltes Pt/CeO<sub>2</sub>

In Abbildung 77a und 77b sind die UV-Vis- und Raman-Spektren der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der reduktiven Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt) dargestellt. Abbildung 77c zeigt die aus den Raman-Daten ermittelte F<sub>2g</sub>-Position (schwarz), Ce-O-Fläche (rot) und Pt-O-Flächenänderung (blau).

Im UV-Vis-Spektrum der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe waren zwei starke Absorptionsbanden bei 250 nm und 350 nm, sowie eine erhöhte Absorption im Bereich von 400–1000 nm zu sehen. Die beiden Absorptionsbanden bei 250 nm und 350 nm wurden Ladungsübertragungen zwischen O(2p)- und Ce(4f)-Zuständen des Ceroxids zugeordnet,<sup>[87, 155]</sup> wohingegen die erhöhte Absorption im Bereich von 400–1000 nm von metallischem Platin auf dem Ceroxid abstammte.<sup>[143]</sup> Die NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die reduktiv behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe führte zu keinen Veränderungen des UV-Vis-Spektrums. Die beobachtete leichte Abnahme der Absorption im Bereich von 400–1000 nm wurde Veränderungen des Fluidized Bed und somit des Untergrunds zugeschrieben. Auch die NO<sub>x</sub>-Desorption im Bereich von 100–400°C beeinflusste das UV-Vis-Spektrum der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nicht signifikant. Erst ab einer Temperatur von 500°C wurde eine breite Absorptionsbande im Bereich von 400–700 nm beobachtet, welche PtO<sub>x</sub> zugeordnet wurde. Folglich besaß die reduktiv behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe größere Pt<sup>0</sup>-Partikel (>3 nm), die erst bei höheren Temperaturen zu PtO<sub>x</sub> umgewandelt wurden. Dabei könnten entweder die Pt<sup>0</sup>-Partikel vollständig zu PtO<sub>x</sub> oxidiert worden sein oder nur die äußere Schicht des Pt<sup>0</sup>-Partikels wurde oxidiert.<sup>[138–141, 160]</sup>

Das Raman-Spektrum der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe wies Signale bei 250 cm<sup>-1</sup>, 407 cm<sup>-1</sup>, 464,0 cm<sup>-1</sup>, 550 cm<sup>-1</sup>, 595 cm<sup>-1</sup>, 660 cm<sup>-1</sup> und 830 cm<sup>-1</sup> auf. Die beiden Signale bei 250 cm<sup>-1</sup> und 407 cm<sup>-1</sup> wurden Ce-O-Oberflächenschwingungen zugeordnet,<sup>[71]</sup> wobei das Signal bei 250 cm<sup>-1</sup> eine Fläche von 0,043 aufwies. Ein weiteres Oberflächensignal befand sich bei 830 cm<sup>-1</sup>, welches von Peroxiden auf Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche des Ceroxids abstammte und somit ein Hinweis auf Oberflächendefekte war.<sup>[57, 58, 74]</sup> Das dominante Signal bei 464,0 cm<sup>-1</sup> wurde der symmetrischen Streckschwingung der CeO<sub>8</sub>-Einheiten (F<sub>2g</sub>-Mode) im Ceroxid-Gitter und somit dem Vo-





**Abbildung 77:** UV-Vis- und Raman-Spektren der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der reduktiven Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt). a) UV-Vis-Spektren im Bereich von 250–1000 nm. b) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. c) F<sub>2g</sub>-Position (schwarz), Fläche des Ce-O-Signals (250 cm<sup>-1</sup>) (rot) und Pt-O-Flächenänderung (blau) aus den Raman-Spektren.

lumen des Ceroxids zugeschrieben.<sup>[53, 69]</sup> Die beiden Signale bei 550 cm<sup>-1</sup> und 595 cm<sup>-1</sup> resultierten hingegen aus Defekten im Volumen des Ceroxids und wurden infolgedessen Ce<sup>4+</sup>O<sub>7</sub>V<sup>••</sup>- und Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sup>••</sup>-Einheiten des Ceroxid-Gitters zugeordnet.<sup>[52–54, 71]</sup> Neben dem Ceroxid wurde PtO<sub>x</sub> in der Probe beobachtet und zwar anhand des Signals bei 660 cm<sup>-1</sup>, welches einer Pt-O-Schwingung zugeordnet wurde.<sup>[100, 132, 161, 163, 164]</sup> Nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung erfuhr das F<sub>2g</sub>-Signal eine Rot-Verschiebung von 0,7 cm<sup>-1</sup> und die Ce-O-Fläche nahm auf 0,031 ab, sodass die Ceroxid-Oberfläche und das -Volumen reduziert wurden. Das PtO<sub>x</sub> wies hingegen keine Veränderungen auf. Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C führte jedoch wieder zur Reoxidation des Ceroxids. Zum einen verschob sich das F<sub>2g</sub>-Signal um 0,6 cm<sup>-1</sup> blau und zum anderen nahm die Ce-O-Fläche um 0,02 zu. Dabei erreichte die Ce-O-Fläche einen höheren Wert als nach der reduktiven Vorbehandlung. Das Pt-O-Signal blieb weiterhin unverändert. Erst ab einer Temperatur von 200°C wurde ein Anstieg des Pt-O-Signals und somit auch eine Zunahme an PtO<sub>x</sub> beobachtet. Die Zunahme an PtO<sub>x</sub> resultierte dabei aus der Oxidation von kleinen Pt<sup>0</sup>-Partikeln (<3 nm).<sup>[138–141, 160]</sup> Das Ceroxid wurde ebenfalls weiter reoxidiert und nun erreichte auch das Volumen des Ceroxids einen höheren Oxidationszustand als nach der reduktiven Vorbehandlung. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich auf 464,2 cm<sup>-1</sup> und die Ce-O-Fläche nahm auf 0,064 zu. Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 300°C führte nochmals zu einer Blau-Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals um 0,1 cm<sup>-1</sup> und somit zu einer leichten Oxidation des Ceroxid-Volumens. Das Ce-O-Signal verlor hingegen an Intensität. Gleichzeitig gewann jedoch das PtO<sub>x</sub>-Signal nochmals an Intensität. Folglich kann die Abnahme des Ce-O-Signals zwei Ursachen haben: (a) Die Diffusion des Oberflächensauerstoffs in das Volumen des Ceroxids, (b) die Oxidation von Pt<sup>0</sup> zu PtO<sub>x</sub> mit Hilfe des Oberflächensauerstoffs aus dem Ceroxid.<sup>[132]</sup> Nachdem die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 400°C stattfand, konnte ein weiterer Anstieg des Pt-O-Signals beobachtet werden. Gleichzeitig stieg die Intensität des Ce-O-Signals an, während die F<sub>2g</sub>-Position sich nicht veränderte. Eine weitere Steigerung der Temperatur führte zu einem weiteren Anstieg der PtO<sub>x</sub>-Konzentration. Die Signale des Ceroxids blieben jedoch nahezu unverändert.

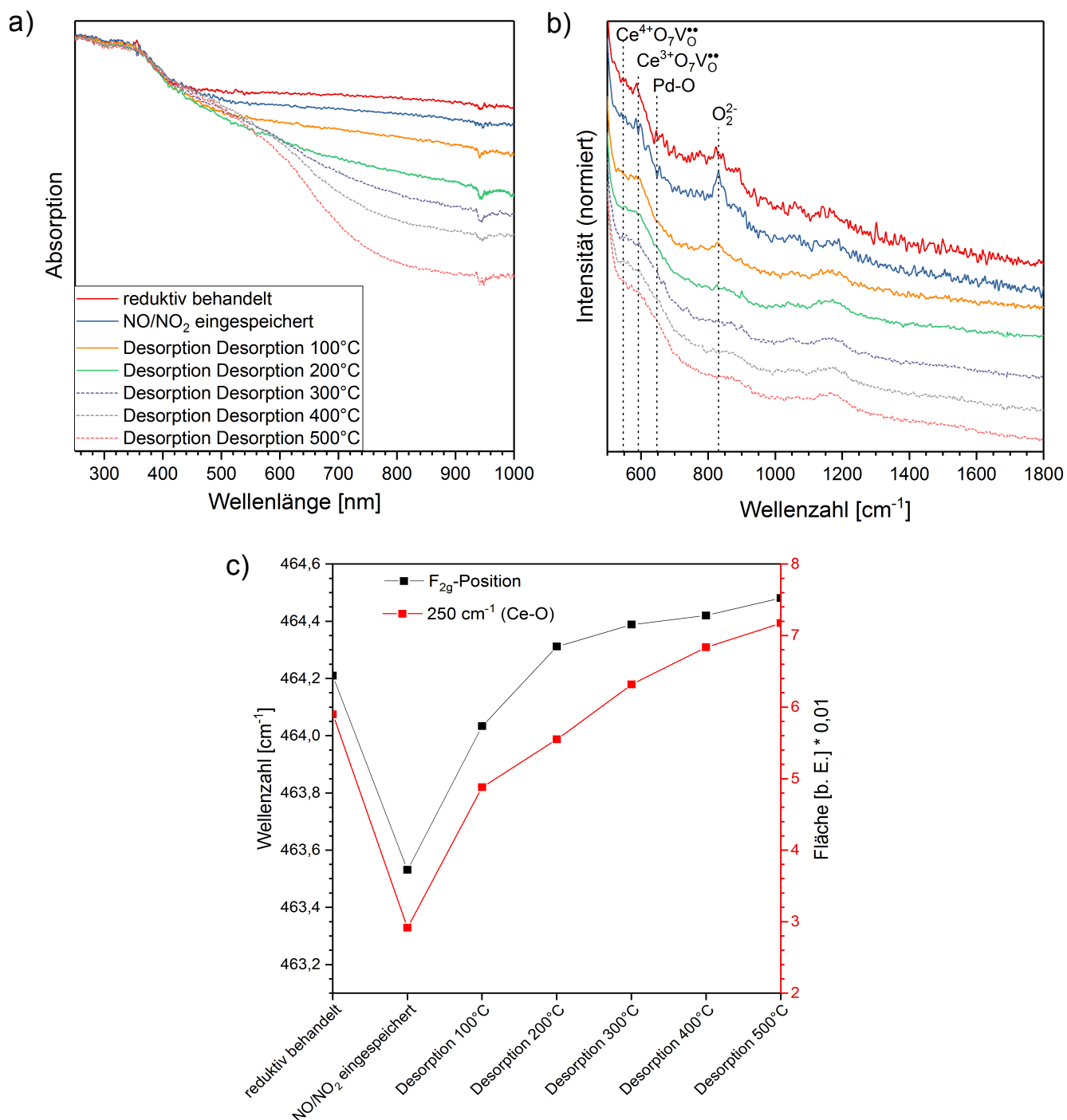
**Tabelle 17:** NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität bei 30°C, desorbierte Mengen an NO<sub>x</sub> während der jeweiligen Desorptionstemperatur und während des Desorptionsprogramms insgesamt desorbierte Menge an NO<sub>x</sub>.

Experiment	NO <sub>x</sub> - Speicher- kapazität [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 100°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 200°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 300°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 400°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 500°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption gesamt [mmol/g]
Red. 1 Gew.-% Pt/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,19	0,077	0,030	0,003	0,025	0,021	0,156

In Tabelle 17 sind die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität, die desorbierten NO<sub>x</sub>-Mengen bei der jeweiligen Temperatur, sowie die insgesamt desorbierte Menge an NO<sub>x</sub> während des Desorptionsprogramms aufgelistet. Die dazugehörigen FT-IR-Daten der Gasphase sind im Anhang A Abbildung A 23d zu finden. Im Bereich von 30–200°C waren nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die reduktiv behandelte Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe 0,107 mmol/g NO<sub>x</sub> desorbiert. Dies entspricht 56,3% des eingespeicherten NO<sub>x</sub>. Demzufolge wurden mehr als die Hälfte des eingespeicherten NO<sub>x</sub> bereits bei Temperaturen freigesetzt, bei denen noch keine effiziente NO<sub>x</sub>-Behandlung mittels SCR-Katalysator stattgefunden hätte. Im Bereich von 200–400°C desorbierten hingegen nur 0,028 mmol/g (14,7%) NO<sub>x</sub>. Weitere 0,021 mmol/g (11%) NO<sub>x</sub> wurden im Bereich von 400–500°C freigesetzt. Obwohl die desorbierte NO<sub>x</sub>-Menge bei tiefen Temperaturen (≤200°C) über 50% betrug, war die Probe nach einer NO<sub>x</sub>-Desorption bei 500°C noch nicht vollständig regeneriert und 0,034 mmol/g (17,9%) an NO<sub>x</sub> waren weiterhin in der Probe verblieben.

#### NO<sub>x</sub>-Desorption nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in reduktiv behandeltes Pd/CeO<sub>2</sub>

In Abbildung 78a und 78b sind die UV-Vis- und Raman-Spektren der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der reduktiven Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt) dargestellt. Weiterhin sind in Abbildung 78c die F<sub>2g</sub>-Position (schwarz) und Ce-O-Fläche (rot) aus den Raman-Spektren gezeigt.



**Abbildung 78:** UV-Vis- und Raman-Spektren der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der reduktiven Vorbehandlung (rot), einer Stunde NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C (blau) und Desorption bei 100°C (gelb), 200°C (grün), 300°C (violett-gestrichelt), 400°C (grau-gestrichelt) und 500°C (hellrot-gestrichelt). a) UV-Vis-Spektren im Bereich von 250–1000 nm. b) Vergrößerte Darstellung der Raman-Spektren im Bereich von 500–1800 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. c) F<sub>2g</sub>-Position (schwarz) und Fläche des Ce-O-Signals (250 cm<sup>-1</sup>) (rot) aus den Raman-Spektren.

Das UV-Vis-Spektrum der reduktiv behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe wies zwei starke Absorptionsbanden bei 250 nm und 350 nm auf, sowie eine erhöhte Absorption im Bereich von 400–1000 nm. Während die beiden Absorptionsbanden bei 250 nm und 350 nm von Ladungsübertragungen zwischen O(2p)- und Ce(4f)-Zuständen des Ceroxids abstammten,<sup>[87, 155]</sup> wurde die erhöhte Absorption im Bereich von 400–1000 nm durch metallische Pd-Partikel verursacht.<sup>[145]</sup> Nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung nahm die Absorption im Bereich von 400–1000 nm etwas ab. Diese Absorptionsabnahme konnte auf Veränderungen des Fluidized Bed zurückgeführt werden. So zeigte sich auch in den Raman-Spektren nach der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung eine Abnahme des Untergrundes (nicht gezeigt), was auf eine Veränderung der Probenhöhe hindeutete. Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C führte schließlich zu einer weiteren Abnahme der Absorption im Bereich von 400–1000 nm. Da auch in den Raman-Spektren eine Abnahme des Untergrundes beobachtet wurde (nicht gezeigt), könnte diese Absorptionsabnahme wiederum eine Veränderung des Fluidized Beds zur Ursache haben. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass Pd<sup>0</sup>-Partikel zu PdO oxidiert wurden. So zeigten die UV-Vis-Spektren mit ansteigender Temperatur eine Abnahme der Absorption im Bereich von 600–1000 nm, wobei eine breite Absorptionsbande im Bereich von 400–800 nm immer deutlicher zum Vorschein kam. Diese breite Absorptionsbande stammte von PdO ab,<sup>[142]</sup> sodass mit steigender Temperatur eine zunehmende Oxidation von Pd<sup>0</sup>-Partikeln zu PdO beobachtet wurde. Die Oxidation kleinerer Pd<sup>0</sup>-Partikel fand dabei bei tieferen Temperaturen statt und mit steigender Temperatur wurden immer größere Pd<sup>0</sup>-Partikel zu PdO oxidiert.<sup>[133, 140, 141]</sup> Da nach einer NO<sub>x</sub>-Desorption von 500°C sowohl die breite Absorptionsbande von 400–800 nm, sowie eine erhöhte Absorption im Bereich von 400–1000 nm beobachtet wurde, lagen in der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der Desorption bei 500°C sowohl kleine, fein verteilte PdO-Partikel als auch größere Pd<sup>0</sup>-Partikel vor.

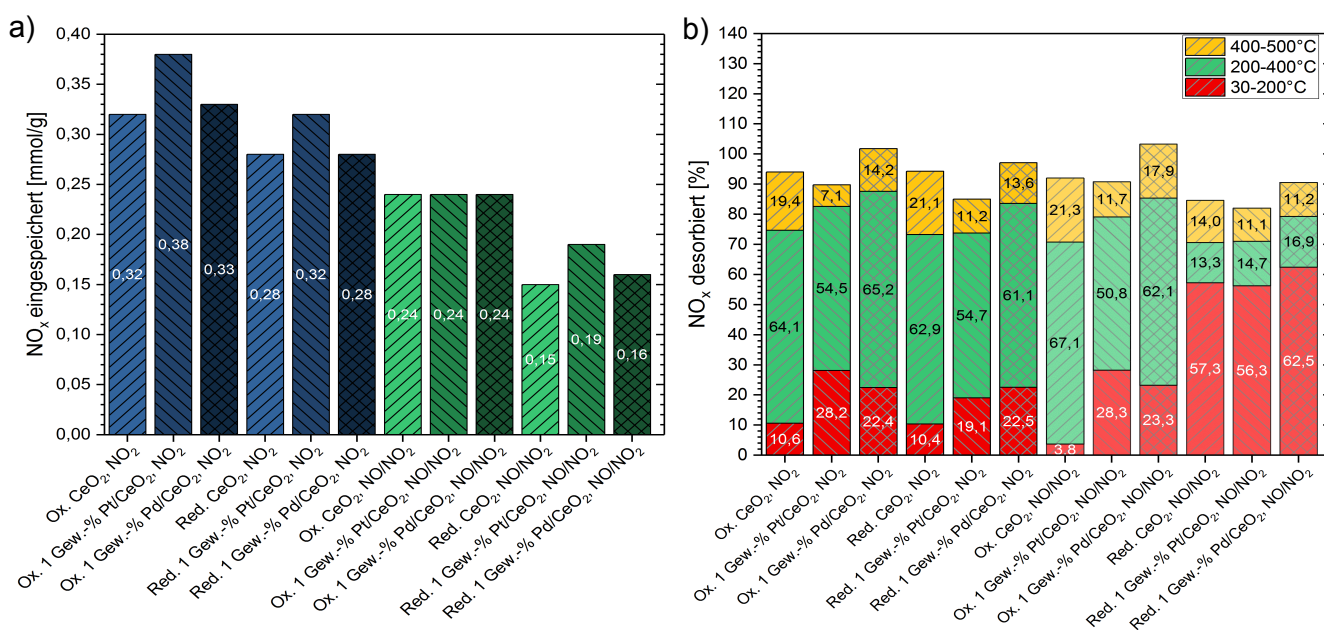
Im Raman-Spektrum der reduktiv behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe wurden charakteristische Signale des Ceroxids beobachtet. Bei 250 cm<sup>-1</sup> und 407 cm<sup>-1</sup> befanden sich die Ce-O-Oberflächenschwingungen.<sup>[71]</sup> Das F<sub>2g</sub>-Signal wurde bei 464,2 cm<sup>-1</sup> detektiert.<sup>[53, 69]</sup> Weiterhin wurden die Defektsignale des Ceroxids bei 550 cm<sup>-1</sup> (Ce<sup>4+</sup>O<sub>7</sub>V<sup>••</sup><sub>O</sub>) und 595 cm<sup>-1</sup> (Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sup>••</sup><sub>O</sub>) beobachtet.<sup>[52–54, 71]</sup> Neben den Volumendefekten waren auch Oberflächendefekte auf dem Ceroxid vorhanden, wie anhand des Peroxid-Signals bei 830 cm<sup>-1</sup> ersichtlich war.<sup>[57, 58, 74]</sup> Die NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung führte dabei zu einem weiteren Intensitätsanstieg des Peroxid-Signals und somit der Oberflächendefekte. Gleichzeitig verschob sich das F<sub>2g</sub>-Signal um -0,7 cm<sup>-1</sup> und die Ce-O-Fläche sank auf 0,029, sodass die NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung eine Reduktion der Ceroxid-Oberfläche und des Ceroxid-Volumens verursachte. Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C hingegen führte zu einer Reoxidation der Ceroxid-Oberfläche und des Ceroxid-Volumens. So nahm das Ce-O-Signal auf eine Fläche von 0,05 zu und das Peroxid-Signal war nur noch schwach zu erkennen. Nach einer NO<sub>x</sub>-Desorption von 200°C konnten keine Peroxide mehr detektiert werden. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100°C um 0,5 cm<sup>-1</sup> blau. Eine weitere Verschiebung des F<sub>2g</sub>-Signals zu höheren Wellenzahlen wurde anschließend mit steigender Temperatur beobachtet. Gleichzeitig gewann das Ce-O-Signal an Intensität. Folglich führten steigende Temperaturen zu einer fortschreitenden Oxidation des Ceroxid-Volumens und der Ceroxid-Oberfläche. Dabei war das Ceroxid bereits nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 300°C stärker oxidiert als nach der reduktiven Vorbehandlung. Neben der Oxidation des Ceroxids wurde außerdem eine Oxidation des metallischen Palladiums beobachtet. Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 200°C führte bereits zu einem schwachen Pd-O-Signal bei 650 cm<sup>-1</sup><sup>[133, 164]</sup>, das mit steigender Temperatur weiter an Intensität gewann.

In Tabelle 18 sind die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität, die freigesetzten Mengen an NO<sub>x</sub> bei der jeweiligen Desorptionstemperatur sowie die insgesamt desorbierte NO<sub>x</sub>-Menge während des Desorptionsprogramms aufgelistet. Die dazugehörigen FT-IR-Daten der Gasphase sind im Anhang A in Abbildung A 24d zu finden. Bei Temperaturen von ≤200°C desorbieren bereits 0,1 mmol/g NO<sub>x</sub> von der reduktiv behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe. Dies entspricht 62,5% des eingespeicherten NO<sub>x</sub>. Im Temperaturbereich von 200–400°C wurden hingegen lediglich 0,027 mmol/g (16,9%) NO<sub>x</sub> freigesetzt. Die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 500°C führte nochmals zu einer Freisetzung von 0,018 mmol/g (11,2%) NO<sub>x</sub>. Obwohl ein Großteil des NO<sub>x</sub> bereits bei ≤200°C freigesetzt wurde, war die Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 500°C noch nicht vollständig regeneriert und es befanden sich noch 0,015 mmol/g (9,4%) NO<sub>x</sub> auf der Probe.

**Tabelle 18:** NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität bei 30°C, desorbierte Mengen an NO<sub>x</sub> während der jeweiligen Desorptionstemperatur und während des Desorptionsprogramms insgesamt desorbierte Menge an NO<sub>x</sub>.

Experiment	NO <sub>x</sub> - Speicher- kapazität [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 100°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 200°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 300°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 400°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 500°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> Desorption gesamt [mmol/g]
Red. 1 Gew.-% Pd/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,16	0,049	0,051	0,007	0,020	0,018	0,145

### 8.3.5 Diskussion des EM-Einflusses auf das NO<sub>x</sub>-Desorptionsverhalten



**Abbildung 79:** a) NO<sub>x</sub>-Speicherkapazitäten der NO<sub>2</sub>- und NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in die oxidativ und reduktiv behandelten CeO<sub>2</sub>- und EM/CeO<sub>2</sub>-Proben. b) Desorbierte Mengen an NO<sub>x</sub> in Prozent während der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 30–200°C, 200–400°C und 400–500°C.

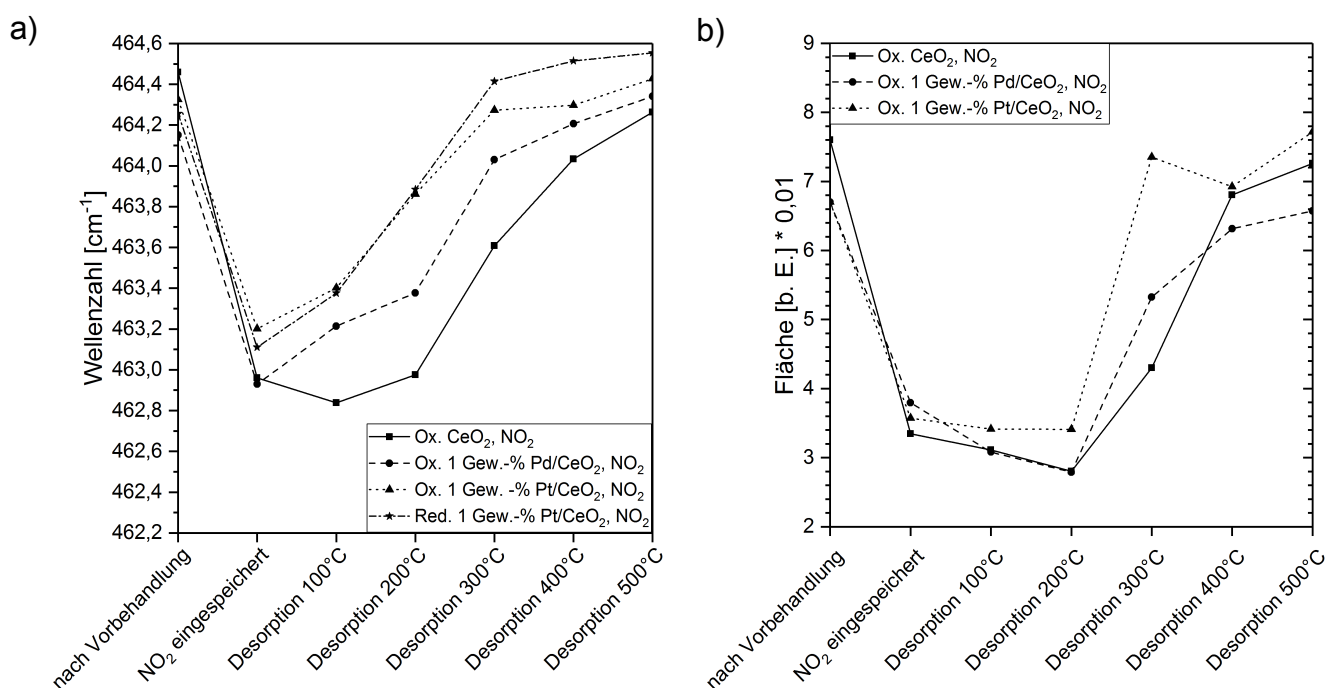
In Abbildung 79 sind die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazitäten sowie desorbierten NO<sub>x</sub>-Mengen in Prozent bei 30–200°C, 200–400°C und 400–500°C der oxidativ und reduktiv behandelten CeO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub> und Pd/CeO<sub>2</sub>-Proben dargestellt. Die einzelnen Werte für die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazitäten und desorbierten NO<sub>x</sub>-Mengen in mmol/g der CeO<sub>2</sub>- und EM/CeO<sub>2</sub>-Proben sind in Tabelle 19 zu finden. Die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung führte stets zu höheren NO<sub>x</sub>-Speicherkapazitäten als die NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung (Abbildung 79a). Gleichzeitig fiel auf, dass bei der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung die reduktive Vorbehandlung der Proben einen geringeren Effekt auf die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität hatte als bei der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung. Diese Beobachtung kann damit begründet werden, dass das NO<sub>2</sub> oxidativ auf die Proben wirkte (siehe Kapitel 7, Gleichung 23) und somit die Reduktion der Proben teilweise aufgehoben wurde. Wurde das Ceroxid mit einem Edelmetall beladen, so stiegen die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazitäten entweder an oder zeigten einen ähnlichen Wert wie beim reinen Ceroxid. Die Beladung mit Platin führte dabei meist zu einem Anstieg der NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität, wohingegen die Beladung mit Palladium im Vergleich zum reinen Ceroxid keine signifikanten Veränderungen zeigte. Demzufolge schien das Platin einen größeren, positiven Einfluss auf die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung als das Palladium zu haben.

Bei der NO<sub>x</sub>-Desorption (siehe Abbildung 79b) wurden sowohl nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung als auch der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung ähnliche Mengen an NO<sub>x</sub> während des Desorptionsprogramms freigesetzt. Auch die Art der Vorbehandlung führte zu keinen signifikanten Veränderungen bezüglich der gesamten desorbierten NO<sub>x</sub>-Menge. Bei den meisten

**Tabelle 19:** NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität bei 30°C, desorbierte Mengen an NO<sub>x</sub> während der jeweiligen Desorptionstemperatur und insgesamt desorbierte Menge an NO<sub>x</sub> während des Desorptionsprogramms.

Experiment	NO <sub>x</sub> - Speicher- kapazität [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 100°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 200°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 300°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 400°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption 500°C [mmol/g]	NO <sub>x</sub> - Desorption gesamt [mmol/g]
Ox. CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,32	0,029	0,005	0,069	0,136	0,062	0,301
Ox. 1 Gew.-% Pt/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,38	0,045	0,062	0,139	0,068	0,027	0,341
Ox. 1 Gew.-% Pd/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,33	0,048	0,026	0,128	0,087	0,047	0,336
Red. CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,28	0,017	0,012	0,050	0,126	0,059	0,264
Red. 1 Gew.-% Pt/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,32	0,025	0,036	0,113	0,062	0,036	0,272
Red. 1 Gew.-% Pd/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> , 30°C	0,28	0,029	0,034	0,097	0,074	0,038	0,272
Ox. CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,24	0,006	0,003	0,042	0,119	0,051	0,221
Ox. 1 Gew.-% Pt/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,24	0,023	0,045	0,069	0,053	0,028	0,218
Ox. 1 Gew.-% Pd/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,24	0,029	0,027	0,077	0,072	0,043	0,248
Red. CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,15	0,047	0,039	0,004	0,016	0,021	0,127
Red. 1 Gew.-% Pt/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,19	0,077	0,030	0,003	0,025	0,021	0,156
Red. 1 Gew.-% Pd/CeO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -NO/NO <sub>2</sub> , 30°C	0,16	0,049	0,051	0,007	0,020	0,018	0,145

Proben wurden bis zu einer Temperatur von 500°C 86–97% des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  freigesetzt. Lediglich bei den oxidativ behandelten Pd/CeO<sub>2</sub>-Proben wurde sowohl nach der NO<sub>2</sub>- als auch der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung das eingespeicherte NO<sub>x</sub> bis zu einer Temperatur von 500°C wieder vollständig desorbiert. Insgesamt schien Palladium die NO<sub>x</sub>-Desorption zu erleichtern. Während die Pd/CeO<sub>2</sub>-Proben während des Desorptionsprogramms 93–100% des eingespeicherten NO<sub>x</sub> freisetzen, wurden beim reinen Ceroxid 86–93% des eingespeicherten NO<sub>x</sub> und bei den Pt/CeO<sub>2</sub>-Proben 86–89% des eingespeicherten NO<sub>x</sub> desorbiert. Folglich unterstützte das Palladium im Vergleich zum reinen Ceroxid bis zu einer Temperatur von 500°C die vollständige Regeneration der Probe, wohingegen das Platin diese erschwerte. Werden die einzelnen Temperaturbereiche betrachtet, fällt auf, dass nach der reduktiven Vorbehandlung gefolgt von der NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung mehr als die Hälfte des eingespeicherten NO<sub>x</sub> bereits unter 200°C wieder freigesetzt wurde. Im Bereich von 200–500°C betrugen die desorbierten NO<sub>x</sub>-Mengen hingegen etwa 26–28% des eingespeicherten NO<sub>x</sub>. Folglich führte die Kombination aus reduktiver Vorbehandlung und NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung im Einsatzbereich des NO<sub>x</sub>-Adsorbers ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) zu einer deutlichen Verschlechterung des NO<sub>x</sub>-Desorptionsverhaltens, sodass die Proben unter diesen Bedingungen als passiver NO<sub>x</sub>-Adsorber nicht mehr geeignet waren. Die EM/CeO<sub>2</sub>-Proben zeigten im Vergleich zum reinen Ceroxid bei der NO<sub>x</sub>-Desorption in den einzelnen Temperaturbereichen kein grundsätzlich anderes Verhalten, sodass darauf geschlossen wurde, dass das NO<sub>x</sub>-Desorptionsverhalten vorwiegend durch das Ceroxid bestimmt wurde und die Unterschiede im Detail durch das Edelmetall verursacht wurden. So fällt auf, dass die Beladung des Ceroxids mit einem Edelmetall zu höheren desorbierten NO<sub>x</sub>-Mengen im Bereich von 30–200°C führte, wohingegen die desorbierten NO<sub>x</sub>-Mengen im Bereich von 400–500°C abnahmen. Da die Pd/CeO<sub>2</sub>-Proben grundsätzlich mehr NO<sub>x</sub> als die CeO<sub>2</sub>-Proben freisetzen, wurde davon ausgegangen, dass ausschließlich eine Destabilisierung der NO<sub>x</sub>-Spezies stattfand. Bei den Pt/CeO<sub>2</sub>-Proben wurde hingegen weniger NO<sub>x</sub> als beim Ceroxid freigesetzt, sodass ein Teil der NO<sub>x</sub>-Spezies stabilisiert und andere wiederum destabilisiert wurden, wie anhand der höheren desorbierten NO<sub>x</sub>-Menge im Bereich von 30–200°C zu sehen war. Dies hatte schließlich zur Ursache, dass der Anteil an desorbiertem NO<sub>x</sub> bei den Pt/CeO<sub>2</sub>-Proben im Bereich von 200–400°C abnahm.

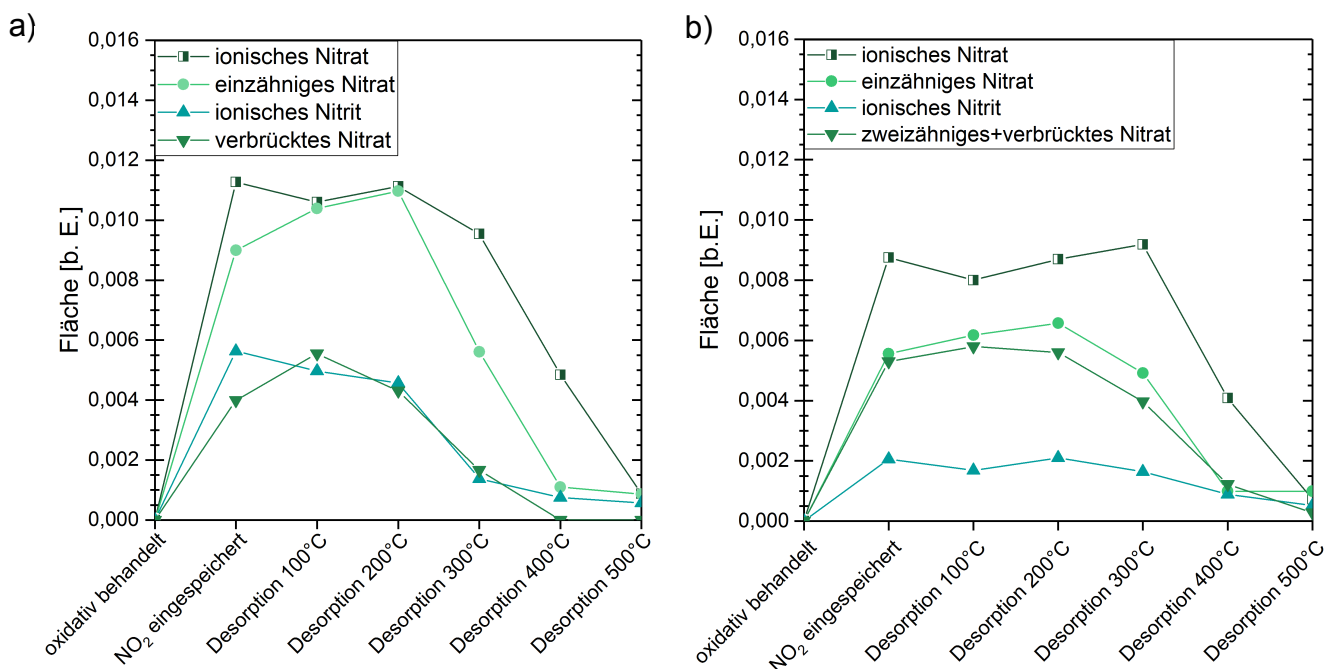


**Abbildung 80:** a) F<sub>2g</sub>-Positionen und b) Ce-O-Flächen (250 cm<sup>-1</sup>) nach der oxidativen Vorbehandlung, NO<sub>2</sub>-Einspeicherung und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100–500°C für CeO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub> und Pd/CeO<sub>2</sub>.

Die Beladung des Ceroxids mit einem Edelmetall führte nicht nur zu Veränderungen bei der  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität und den desorbierten  $\text{NO}_x$ -Mengen, sondern ebenfalls zu Veränderungen im Ceroxid-Verhalten. In Abbildung 80a ist beispielhaft das Verhalten der  $\text{F}_{2g}$ -Position nach der oxidativen Vorbehandlung,  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung und  $\text{NO}_x$ -Desorption im Bereich von 100-500°C für die Proben  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pt/CeO}_2$  und  $\text{Pd/CeO}_2$  dargestellt. Nach der oxidativen Vorbehandlung sind die mit Edelmetall beladenen Ceroxid-Proben im Vergleich zum reinen Ceroxid leicht rot-verschoben. Dabei führte die Beladung mit Pd zu einer stärkeren Rot-Verschiebung als die Beladung mit Pt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur, in der beobachtet wurde, dass PdO leichter als  $\text{PtO}_x$  gebildet wird.<sup>[136]</sup> Die Bildung des PdO fand mit Hilfe des Sauerstoffs aus dem Ceroxid statt,<sup>[132, 169]</sup> wodurch Sauerstoffleerstellen im Ceroxid gebildet wurden und das  $\text{F}_{2g}$ -Signal sich rot verschob. Weitere Sauerstoffleerstellen im Ceroxid wurden schließlich während der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung gebildet. Durch die Annahme, dass durch die Edelmetalle Gasphasen-Sauerstoff aktiviert wurde, kann die geringere Rot-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals und höhere  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität während der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung für die EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben im Vergleich zu den  $\text{CeO}_2$ -Proben erklärt werden. Der durch die Edelmetalle aktivierte Sauerstoff wurde für die Bildung der Nitrat- und Nitrit-Spezies verwendet, sodass weniger Sauerstoff aus dem Volumen des Ceroxids für die Nitrat- und Nitrit-Bildung notwendig war. Auffällig war dabei, dass die Rot-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals der  $\text{Pt/CeO}_2$ -Probe geringer als bei der  $\text{Pd/CeO}_2$ -Probe ausfiel. Daraus kann geschlossen werden, dass die Aktivierung des Sauerstoffs auf Pt leichter als auf Pd stattfand. Im Vergleich zum reinen Ceroxid fand auch während der  $\text{NO}_x$ -Desorption die Reoxidation des Ceroxids auf den EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben früher statt. Während das  $\text{F}_{2g}$ -Signal beim reinen Ceroxid bis zu einer Temperatur von 200°C nahezu keine Veränderungen zeigte, wurde bei den EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben bereits ab 100°C eine Blau-Verschiebung des  $\text{F}_{2g}$ -Signals beobachtet. Diese Blau-Verschiebung schritt bis zu einer Temperatur von 500°C stetig fort. Folglich führte das EM auf dem Ceroxid dazu, dass das Ceroxid im Volumen bereits bei tieferen Temperaturen reoxidiert wurde, wohingegen das reine Ceroxid erst bei Temperaturen von >200°C reoxidiert wurde. Insgesamt war das Ceroxid auf Grund der Sauerstoffaktivierung in der  $\text{Pt/CeO}_2$ -Probe stets stärker oxidiert als in der  $\text{Pd/CeO}_2$ -Probe, was gut mit der Annahme übereinstimmt, dass die Sauerstoffaktivierung mittels Platin leichter vonstatten geht. Dieses Verhalten der EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben im Vergleich zu den reinen  $\text{CeO}_2$ -Proben wurde nicht nur nach der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung der oxidativ behandelten Proben, sondern ebenfalls nach der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung der reduktiv behandelten Proben und  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung der oxidativ behandelten Proben beobachtet (vergleiche Abbildungen 52c, 53c, 72c, 74c, 75c und 76c). Demzufolge hatte die Vorbehandlung keinen Einfluss auf das Verhalten der  $\text{F}_{2g}$ -Position (siehe Abbildung 80a). Bei den Ce-O-Flächen und somit dem Oberflächensauerstoff des Ceroxids konnte hingegen ein solcher Trend nicht beobachtet werden (siehe Abbildung 80b).

Die hohen Absorptionen der mit EM beladenen Proben führten zu einem geringeren Signal-zu-Rausch-Verhältnis als bei den reinen  $\text{CeO}_2$ -Proben, wodurch die gebildeten Nitrat- und Nitrit-Spezies mit Hilfe der Raman-Spektroskopie entweder nicht quantifiziert oder sogar nicht beobachtet werden konnten. Lediglich die oxidativ behandelten  $\text{Pd/CeO}_2$ -Proben erlaubten eine Quantifizierung der Nitrat- und Nitrit-Spezies. In Abbildung 81a sind die Flächen der Nitrat- und Nitrit-Spezies für die oxidativ behandelte  $\text{Pd/CeO}_2$ -Probe nach der oxidativen Vorbehandlung, einer Stunde  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung bei 30°C und  $\text{NO}_x$ -Desorption im Bereich von 100–500°C dargestellt. Zum Vergleich sind in Abbildung 81b die entsprechenden Flächen für die oxidativ behandelte  $\text{CeO}_2$ -Probe gezeigt. In den EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben konnte nahezu kein bis gar kein zweizähniges Nitrat beobachtet werden. Lediglich das verbrückte Nitrat war deutlich zu erkennen (siehe Abbildungen 69b, 71b, 75b und 76b). Folglich führte die Beladung des Ceroxids mit einem EM zu weniger Absorptionsplätzen für zweizählige Nitrats. Im Gegenzug dazu stieg im Vergleich zum reinen Ceroxid auf den EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben die Menge an einzähligen Nitraten signifikant an. Auch die Fläche des ionischen Nitrits war bei den EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben höher als beim reinen Ceroxid. Während die Zunahme an einzähliger Nitrat durch eine Zunahme entsprechender Absorptionsplätze erklärt werden kann, kann die Zunahme an ionischem Nitrit durch eine schlechtere oder nicht vorhandene Umwandlung des ionischen Nitrits zu Nitrat erklärt werden. So zeigte das ionische Nitrit sowohl bei der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung als auch  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das reine Ceroxid zunächst einen Anstieg und darauffolgend einen Abfall. Bei der



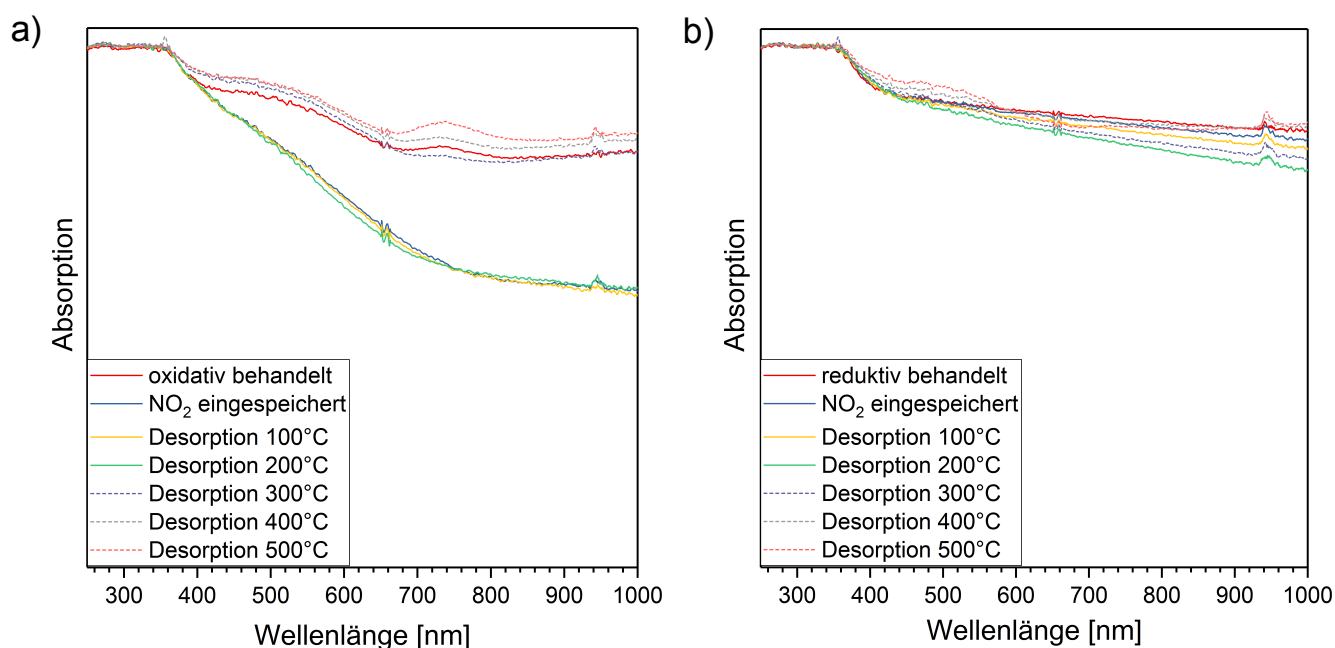


**Abbildung 81:** Flächen der Nitrat- und Nitrit-Spezies der oxidativ behandelten a) Pd/CeO<sub>2</sub> und b) CeO<sub>2</sub> nach der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung und NO<sub>x</sub>-Desorption im Bereich von 100–500°C.

Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe hingegen konnte lediglich ein Anstieg des ionischen Nitrits beobachtet werden (siehe Abbildungen 60 und 65), sodass Palladium möglicherweise inhibierend auf die Reaktionspfade 27 und 28 (Kapitel 7) wirkte. Obwohl die Menge an einzähnigem Nitrat und ionischem Nitrit auf der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe zunahm, wurden diese Spezies durch Palladium destabilisiert. Sowohl das einzähnige Nitrat, als auch ionische Nitrit verloren bei der Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 300°C deutlich an Intensität, wohingegen beim reinen Ceroxid ein geringerer Intensitätsabfall beobachtet wurde. Diese Beobachtung stimmt gut mit den beobachteten desorbierten NO<sub>x</sub>-Mengen bei der jeweiligen Temperatur überein (siehe Tabelle 19). Während beim reinen Ceroxid meist bei 400°C die größten NO<sub>x</sub>-Mengen freigesetzt wurden, führte die Beladung mit Palladium dazu, dass die größten Mengen an NO<sub>x</sub> bei 300°C desorbierten. Dies wurde jedoch nicht nur bei der Beladung des Ceroxids mit Palladium beobachtet, sondern ebenfalls bei der Beladung des Ceroxids mit Platin. Daraus wurde geschlossen, dass das Platin ebenfalls einen destabilisierenden Effekt auf Nitrat- und Nitrit-Spezies hatte.

In Abbildung 82 sind die UV-Vis-Spektren der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe dargestellt, die bei der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung nach der oxidativen und reduktiven Vorbehandlung und der darauffolgenden NO<sub>x</sub>-Desorption aufgenommen wurden. Die UV-Vis-Spektren der oxidativ und reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Proben unterschieden sich deutlich. Während die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei der oxidativ behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe einen Einfluss auf das UV-Vis-Spektrum hatte, konnte ein solcher Einfluss bei der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nicht beobachtet werden. Die im Bereich von 400–1000 nm beobachtete Veränderung der Absorption der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe konnte durch die Veränderung des Fluidized Beds erklärt werden. Nicht nur die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung hatte einen größeren Einfluss auf die UV-Vis-Spektren der oxidativ behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe. Auch die anschließende NO<sub>x</sub>-Desorption führte zu stärkeren Veränderungen. So resultierte die NO<sub>x</sub>-Desorption bei 300°C der oxidativ behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe in einem signifikanten Anstieg von PtO<sub>x</sub>, wohingegen bei der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe erst ab 400°C PtO<sub>x</sub> zu erkennen war.

Das UV-Vis-Spektrum der oxidativ behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe besaß Beiträge des Ceroxids, PtO<sub>x</sub> und von metallischem Platin, während bei der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe lediglich Beiträge von Ceroxid und metallischem Platin beobachtet wurden. Gänzler *et al.* konnten bei ihren Untersuchungen zeigen, dass die reduktive Behandlung einer



**Abbildung 82:** UV-Vis-Spektren der a) oxidativ und b) reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe nach der jeweiligen Vorbehandlung, NO<sub>2</sub>-Einspeicherung und NO<sub>x</sub>-Desorption bei 100–500°C.

Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe zum einen zu einer Reduktion von PtO<sub>x</sub> zu Pt<sup>0</sup> führte und zum anderen die Partikel sinterten und somit größere metallische Pt-Partikel entstanden. Bei der oxidativen Behandlung bei 400°C hingegen dispergierten die Partikel und es wurden kleine, fein verteilte PtO<sub>x</sub>-Partikel gebildet. Dabei oxidierten zunächst die kleinsten Pt<sup>0</sup>-Partikel zu PtO<sub>x</sub> und dispergierten auf der Probe. Mit steigender Temperatur wurde auch die Oxidation und Dispersion von größeren Pt<sup>0</sup>-Partikeln beobachtet.<sup>[139]</sup> Folglich kann aus den Ergebnissen von Gänzler *et al.* geschlossen werden, dass nach der oxidativen Vorbehandlung der Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe vorwiegend kleine, fein verteilte PtO<sub>x</sub>-Partikel auf der Probe vorlagen. Da das UV-Vis-Spektrum der oxidativ behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe auf die Anwesenheit von metallischem Platin hindeutete, sollten auf der Probe ebenfalls wenige metallische Pt-Partikel vorgelegen haben. Die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung führte zu einer signifikanten Abnahme der PtO<sub>x</sub>-Absorptionsbande. Gleichzeitig nahmen auch die PtO<sub>x</sub>-Signale im Raman-Spektrum ab (siehe Abbildung 69). Das PtO<sub>x</sub> wurde dabei reduziert und Pt<sup>0</sup> gebildet, sodass die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung zu kleinen, fein verteilten Pt<sup>0</sup>-Partikeln führte. Da viele kleine Pt<sup>0</sup>-Partikel auf der Probe vorlagen, fand die Reoxidation der Pt<sup>0</sup>-Partikel bereits bei 300°C statt. Nach der NO<sub>x</sub>-Desorption bei 300°C sah das UV-Vis-Spektrum dem UV-Vis-Spektrum nach der oxidativen Vorbehandlung sehr ähnlich und das Pt-O-Signal aus dem Raman-Spektrum hatte auch beinahe seine Ausgangsintensität erreicht (siehe Abbildung 69c). Folglich wurden beinahe alle reduzierten PtO<sub>x</sub>-Partikel wieder reoxidiert. Auf der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe wurde im UV-Vis-Spektrum hingegen vorwiegend metallisches Platin beobachtet. Im Raman-Spektrum war jedoch noch ein schwaches Pt-O-Signal zu erkennen (siehe Abbildung 72), sodass auf der Probe ein Gemisch aus vielen Pt<sup>0</sup>- und wenigen PtO<sub>x</sub>-Partikeln vorlag. Da das NO<sub>2</sub> lediglich mit den PtO<sub>x</sub>-Partikeln reagierte und nur wenige in der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe vorlagen, wurde keine signifikante Veränderung des UV-Vis-Spektrums beobachtet. Wie von Gänzler *et al.* gezeigt wurde, führte bereits die Reduktion bei 250°C mit H<sub>2</sub> zum Sintern der Platin-Partikel.<sup>[139]</sup> Die Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe wurde jedoch bei 400°C in H<sub>2</sub> reduziert. Folglich wurden größere metallische Pt-Partikel gebildet. Diese größeren metallischen Pt-Partikel waren schließlich der Grund, dass die Bildung des PtO<sub>x</sub> in der reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe erst bei höheren Temperaturen und im geringeren Ausmaß beobachtet wurde.

Da sowohl in der oxidativ als auch reduktiv behandelten Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe ein Gemisch aus PtO<sub>x</sub>- und Pt<sup>0</sup>-Partikeln vorlag, konnte nicht herausgearbeitet werden, welchen Einfluss das PtO<sub>x</sub> und welchen das Pt<sup>0</sup> auf die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung

---

und -Desorption hatte. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie konnte jedoch gezeigt werden, dass das  $\text{PtO}_x$  bei der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung beteiligt war. Da die  $\text{PtO}_x$ -Partikel nicht alleine die höhere  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität erklären können, wurde davon ausgegangen, dass Gasphasen-Sauerstoff aktiviert wurde (siehe Kapitel 8.2.5). Die Aktivierung des Gasphasen-Sauerstoffs könnte dabei mit Hilfe des metallischen Platins erfolgt sein. Bei den  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazitäten und desorbierten  $\text{NO}_x$ -Mengen konnte weder eine Korrelation zu den Mengen an  $\text{PtO}_x$  oder  $\text{Pt}^0$ , noch zu den Partikelgrößen des metallischen Platins gefunden werden. Eine nicht vorhandene Korrelation könnte dafür sprechen, dass sowohl das  $\text{PtO}_x$ , als auch  $\text{Pt}^0$  bei der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung beteiligt waren. Auf die Reoxidation des Ceroxid-Volumens schienen die Mengen an  $\text{PtO}_x$  oder  $\text{Pt}^0$  auch keinen Einfluss zu haben. In den  $\text{Pd/CeO}_2$ -Proben wurde ebenfalls ein Gemisch aus  $\text{PdO}$ - und  $\text{Pd}^0$ -Partikeln gefunden. Der Anteil an  $\text{PdO}$  war jedoch bei den  $\text{Pd/CeO}_2$ -Proben höher, da das Palladium leichter als das Platin oxidierbar war.<sup>[136]</sup> Insgesamt zeigten die  $\text{Pd/CeO}_2$ -Proben bei der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung ein ähnliches Verhalten wie die  $\text{Pt/CeO}_2$ -Proben, jedoch waren die Effekte des Palladiums geringer als beim Platin.

---

#### 8.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

---

In diesem Kapitel wurde die  $\text{NO/NO}_2$ - und  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in  $\text{Pt/CeO}_2$  und  $\text{Pd/CeO}_2$ , sowie die  $\text{NO}_x$ -Desorption im Bereich von 30–500°C untersucht. Für die Untersuchungen der Proben wurde die Raman- und UV-Vis-Spektroskopie verwendet, wohingegen die Gasphase aus der Gasabfuhr mittels FT-IR-Gasphasen-Spektroskopie analysiert wurde. Während mittels Raman- und FT-IR-Gasphasen-Spektroskopie das System *in situ* verfolgt wurde, wurden UV-Vis-Spektren nach der oxidativen oder reduktiven Vorbehandlung, nach der  $\text{NO}_2$ - oder  $\text{NO/NO}_2$ -Einspeicherung und nach der  $\text{NO}_x$ -Desorption bei 100°C, 200°C, 300°C, 400°C und 500°C aufgenommen. Mit Hilfe der erhaltenen spektroskopischen Daten wurde dann der Einfluss des Platins und Palladiums auf die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung und  $\text{NO}_x$ -Desorption untersucht, indem der Zustand der Probe analysiert und die gespeicherte und freigesetzte Menge an  $\text{NO}_x$  berechnet wurde. Die Daten wurden anschließend mit den Daten des reinen Ceroxids verglichen.

Die Edelmetalle auf dem Ceroxid lagen als ein Gemisch aus metallischem Edelmetall und Edelmetalloxid vor. Die oxidative Vorbehandlung führte zu einem höheren Anteil an Edelmetalloxid, wobei dieses in Form von kleinen, fein verteilten Partikeln vorlag. Bei der reduktiven Vorbehandlung wurden hingegen durch die Reduktion des Edelmetalloxids und durch Sintern der Partikel größere, metallische Edelmetall-Partikel gebildet. Im Vergleich zum reinen Ceroxid war das  $\text{F}_{2g}$ -Signal aus den Raman-Spektren bei den  $\text{EM/CeO}_2$ -Proben leicht rot-verschoben, was darauf zurückgeführt wurde, dass das Edelmetall dem Ceroxid Sauerstoff entzogen hatte, um Edelmetalloxid zu bilden. Insgesamt war der Sauerstoffanteil im Volumen und der Oberfläche des Ceroxids bei den  $\text{EM/CeO}_2$ -Proben geringer als bei den  $\text{CeO}_2$ -Proben. Die dadurch entstandene höhere Anzahl an Defekten führte jedoch nicht, wie erwartet, zu einer geringeren  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität, sondern entweder zu einer vergleichbaren oder höheren  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität. Da auf Grund der hohen Absorption das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den Raman-Spektren deutlich geringer als beim reinen Ceroxid war, wurde die Erfassung oder Quantifizierung der Nitrat- und Nitrit-Signale stark erschwert. Jedoch ermöglichte die Raman-Spektroskopie eine *in situ*-Erfassung und -Quantifizierung des Platinoxid-Signals. So zeigte sich, dass während der  $\text{NO}_2$ - und  $\text{NO/NO}_2$ -Einspeicherung die Menge an Edelmetalloxid in der Probe abnahm und folglich  $\text{NO}_x$  mit dem Edelmetalloxid reagierte. Dabei konnte mit Hilfe der *in situ*-Raman-Spektroskopie gezeigt werden, dass  $\text{NO}_2$  auf das Edelmetalloxid stärker reduzierend wirkte als  $\text{NO}$ . Die Reaktion von  $\text{NO}_x$  mit einem Edelmetalloxid wurde erstmals *in situ* erfasst. Ebenfalls wurde in der Literatur bisher nur beschrieben, dass  $\text{NO}$  nicht aber auch dass  $\text{NO}_2$  auf das Edelmetalloxid reduzierend wirken kann.<sup>[136, 162]</sup>

Durch die Reduktion des Edelmetalloxids stand eine neue Sauerstoffquelle für die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung zur Verfügung. Um jedoch die höhere  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität erklären zu können, wurde darauf geschlossen, dass es mit Hilfe der Edelmetalle zudem zu einer Sauerstoffaktivierung gekommen war. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass sich das zusätzlich eingespeicherte  $\text{NO}_x$  nicht nur an der Grenzfläche zwischen Edelmetall und Ceroxid aufhalten konnte, sodass der aktivierte Sauerstoff in irgendeiner Form auf der Probe oder in die Probe gewandert sein musste. Der aktivierte Sauerstoff

---

könnte dann entweder für die Reoxidation des Ceroxids oder für die direkte Reaktion mit dem  $\text{NO}_x$  verwendet worden sein. Insgesamt folgten die EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben bezüglich der Vorbehandlung,  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung und -Desorption einem ähnlichen Trend wie die Ceroxid-Proben. Demzufolge war die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung und -Desorption weiterhin durch die Eigenschaften des Ceroxids dominiert und es fanden die gleichen Reaktionen wie beim reinen Ceroxid statt, jedoch standen mit dem Aufbringen des Edelmetalls weitere Reaktionswege für die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung zur Verfügung. Der Synergieeffekt des Edelmetalls mit dem Ceroxid führte schließlich zur beobachteten Erhöhung der  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität, auch wenn die Anzahl der Defekte im Ceroxid mit Aufbringen des Edelmetalls erhöht wurde.

Bei den  $\text{NO}_x$ -Desorptionsexperimenten führte das Edelmetall zu einer erhöhten  $\text{NO}_x$ -Desorption bei  $\leq 300^\circ\text{C}$ , was auf eine Destabilisierung der  $\text{NO}_x$ -Spezies hindeutete. Dabei machte es keinen Unterschied, zu welchen Anteilen Edelmetalloxid und metallisches Edelmetall in den Proben vorlagen. Die Beladung des Ceroxids mit Palladium verursachte allgemein eine Destabilisierung der  $\text{NO}_x$ -Spezies, sodass bis zu einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  mehr  $\text{NO}_x$  als beim reinen Ceroxid freigesetzt wurden. Die Beladung des Ceroxids mit Platin hingegen führte teilweise zu einer Stabilisierung der  $\text{NO}_x$ -Spezies, sodass im Vergleich zum reinen Ceroxid bis zu einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  weniger  $\text{NO}_x$  desorbierten. Gleichzeitig wurde das Ceroxid in Gegenwart von Edelmetallen bei tieferen Temperaturen als das reine Ceroxid wieder reoxidiert.

In den  $\text{CeO}_2$ - und EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben wurde mehr  $\text{NO}_2$  als  $\text{NO}/\text{NO}_2$  eingespeichert. Folglich wäre die  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung vorzuziehen. Da jedoch bei tiefen Temperaturen vorwiegend  $\text{NO}$  im Abgas vorliegt, stellt die  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung realistischere Bedingungen des Abgases dar. Die reduktive Behandlung der  $\text{CeO}_2$ - und EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben mit anschließender  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung führte zu einer hohen  $\text{NO}_x$ -Desorption bei Temperaturen  $\leq 200^\circ\text{C}$ . Eine hohe Desorption bei  $\leq 200^\circ\text{C}$  ist jedoch für die Verwendung der Proben als passiver  $\text{NO}_x$ -Adsorber ungeeignet. Die oxidative Behandlung der EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben mit anschließender  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung hingegen führte bei  $\leq 200^\circ\text{C}$  zu geringen Mengen an desorbiertem  $\text{NO}_x$ . Da sich eine reduktive Vorbehandlung der Proben kontraproduktiv auf die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung und -Desorption auswirkte, ist für die  $\text{CeO}_2$ - und EM/ $\text{CeO}_2$ -Proben eine oxidative Vorbehandlung zu bevorzugen. Dies erfüllt außerdem eine der erwünschten Anforderungen an den passiven  $\text{NO}_x$ -Adsorber, bei der möglichst nur unter mageren Bedingungen gearbeitet werden soll. Die Beladung des Ceroxids mit einem Edelmetall wirkte sich jedoch negativ auf die  $\text{NO}_x$ -Desorption aus. So nahm die desorbierte  $\text{NO}_x$ -Menge bei Temperaturen von  $\leq 200^\circ\text{C}$  signifikant zu. Demzufolge erfüllte die oxidativ behandelte  $\text{CeO}_2$ -Probe die meisten Anforderungen an den passiven  $\text{NO}_x$ -Adsorber und war somit am besten als passiver  $\text{NO}_x$ -Adsorber geeignet. Zu beachten ist jedoch auch, dass die Edelmetalle  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  oxidieren und somit die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität erhöhen können. In der Literatur wurde jedoch gezeigt, dass die Oxidation von  $\text{NO}$  z. B. bei einer Pt/ $\text{CeO}_2$ -Probe erst bei Temperaturen von  $> 200^\circ\text{C}$  beginnt<sup>[11, 23]</sup>. Da ab dieser Temperatur der SCR-Katalysator die  $\text{NO}_x$ -Behandlung übernehmen würde, würde die Beladung des Ceroxids mit einem Edelmetall zu keinen Vorteilen führen.

---

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurde reines Ceroxid und Edelmetall-beladenes Ceroxid für die Verwendung als passiver  $\text{NO}_x$ -Adsorber untersucht. Passive  $\text{NO}_x$ -Adsorber sollen in der Abgas-Nachbehandlung der Diesel-Fahrzeuge bei tiefen Temperaturen ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) verwendet werden. Die Aufgabe der passiven  $\text{NO}_x$ -Adsorber ist, die bei der Kraftstoff-Verbrennung entstandenen Stickoxide bei Temperaturen des Abgases unterhalb von  $200^\circ\text{C}$  zunächst einzuspeichern. Ab einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  sollen diese Stickoxide schließlich wieder freigesetzt werden, sodass sie ab einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  mittels Harnstoffwasserlösung über einen SCR-Katalysator zu Stickstoff und Wasser umgewandelt werden.

Um den Einfluss der Defekte auf die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung und -Desorption zu analysieren, wurden die Proben entweder oxidativ oder reduktiv behandelt. Anschließend wurden sie bei  $30^\circ\text{C}$  500 ppm  $\text{NO}_2$  oder 400 ppm  $\text{NO}/100$  ppm  $\text{NO}_2$  ausgesetzt. Der Fokus zur Untersuchung der Systeme lag in dieser Arbeit auf der *in situ*-Raman-Spektroskopie. Die Raman-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, sowohl das Volumen als auch die Oberfläche des Ceroxids zu detektieren. Somit können nicht nur Veränderungen an der Oberfläche, sondern auch im Volumen erfasst werden. Durch die Analyse des Abgases mittels FT-IR-Spektroskopie wurde außerdem die eingespeicherte Menge an  $\text{NO}_x$  quantifiziert. Die UV-Vis-Spektroskopie lieferte zusätzliche Informationen über den elektronischen Zustand der Proben. Um die Stabilität der gebildeten  $\text{NO}_x$ -Spezies zu bestimmen, wurde die  $\text{NO}_x$ -Desorption im Bereich von  $100$ - $500^\circ\text{C}$  in  $100^\circ\text{C}$ -Schritten verfolgt.

Für ein näheres Verständnis der Funktionsweise der Systeme wurde zunächst das Ceroxid separat betrachtet. Um das Ceroxid besser zu verstehen und Korrelationen herauszuarbeiten, wurden unterschiedliche Ceroxide mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden (Raman, DRIFT, UV-Vis), sowie Röntgenbeugung und  $\text{N}_2$ -Physisorption charakterisiert. Die Kombination aus Raman- und UV-Vis-Spektroskopie ergab schließlich, dass die mittels UV-Vis-Spektroskopie ermittelten Bandlücken-Energien mit den beobachteten Volumendefekten aus der Raman-Spektroskopie korrelierten. Die Anzahl der Defekte im Ceroxid hatte zudem einen Einfluss auf die Halbwertsbreite und Position des  $\text{F}_{2g}$ -Signals aus der Raman-Spektroskopie. Neben den Volumensignalen konnte in der Raman-Spektroskopie außerdem ein Signal mit Oberflächensauerstoff (Ce-O) korreliert werden. Während das Signal um  $250\text{ cm}^{-1}$  in der Literatur stets einer  $2\text{TA}$ -Schwingung zugeordnet wurde, konnte gezeigt werden, dass dieses Signal von einer Oberflächenschwingung abstammen muss. Wie schließlich später bei den  $\text{NO}_x$ -Einspeicherungsversuchen gezeigt werden konnte, spielte dieses Signal um  $250\text{ cm}^{-1}$  eine Schlüsselrolle bei der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung.

Bevor die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung jedoch näher untersucht wurde, wurden die Messbedingungen zunächst optimiert. Wie anhand von Untersuchungen gezeigt werden konnte, verursachte der Raman-Laser Oberflächendefekte auf dem Ceroxid. Die Defektbildung konnte dabei auch durch eine starke Reduktion der Laser-Leistung nicht verhindert werden. Auf Grund dessen musste die Probe kontinuierlich in Bewegung versetzt werden, um die Kontaktzeit zwischen Laserspot und Probe zu minimieren. Die kontinuierliche Bewegung der Probe wurde mit Hilfe der Fluidized Bed-Methode umgesetzt. Dazu wurde hinter die Katalysezone eine Membranpumpe geschaltet, die Rückstöße in der Gasleitung verursachte. Diese Rückstöße führten schließlich zu einem Aufwirbeln und somit kontinuierlichem Durchmischen der Probe. Durch das kontinuierliche Durchmischen der Probe wurde bei der Messung der Raman-Spektren zudem über die gesamte Probe gemittelt, was wiederum eine Korrelation mit der FT-IR-Gasphasenanalyse erlaubte. Weiterhin führte das Fluidized Bed zu einem besseren Wärmeaustausch zwischen Probe und Tiegelwand, sodass eine einheitliche Proben Temperatur erzeugt und die Abweichung der Proben Temperatur zur eingestellten Soll-Temperatur minimiert wurde.

Nachdem ausgeschlossen worden war, dass der Laser die Probe beeinflusst, wurde der Einfluss der Licht-Absorption auf die Raman-Spektren näher betrachtet. Die Raman-Spektren des Ceroxids und Edelmetall-beladenen Ceroxids zeigten unter Reaktionsbedingungen Veränderungen in den Raman-Intensitäten. Auf Grund dessen wurden zur Untersuchung der Absorptionseffekte während der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung abwechselnd Raman- und UV-Vis-Spektren aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass die Intensitäten der Ceroxid-Signale in den Raman-Spektren mit der Reflexion bzw. Absorption des Ceroxids im Bereich der Laserwellenlänge korrelierten. Mit Hilfe der Kopplung von Raman- und UV-Vis-Spektroskopie

---

konnte schließlich eine lineare Abhängigkeit der relativen Raman-Intensität von der Reflexion gefunden und diese lineare Abhängigkeit für eine Absorptionskorrektur verwendet werden. Die Absorptionskorrektur mittels linearer Gleichung wurde schließlich mit der gängigen Absorptionskorrektur mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion und einer Normierung auf die  $F_{2g}$ -Mode des Ceroxids verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die Absorptionskorrektur mittels der  $G(R_\infty)$ -Funktion für schwache Absorptionen ( $<20\%$ ) unzureichende Ergebnisse lieferte und mit Hilfe der linearen Gleichung die besten Ergebnisse erhalten werden konnten. Die Normierung auf die  $F_{2g}$ -Mode des Ceroxids lieferte die zweitbesten Ergebnisse, berücksichtigte jedoch nicht, dass unterschiedliche Wellenzahlen in den Raman-Spektren unterschiedlichen Absorptionen unterlagen. Die Edelmetall-beladenen Ceroxid-Proben wiesen im Bereich der Laserwellenlänge eine deutlich stärkere Absorption als das reine Ceroxid auf. Trotz der hohen Absorption konnte auch für diese Proben eine lineare Abhängigkeit der relativen Raman-Intensität von der Reflexion gefunden werden, sodass die Intensitätsänderungen in den Raman-Spektren auf Absorptionsänderungen der Proben zurückgeführt wurden.

Die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung und -Desorption des Ceroxids wurde anschließend unter Berücksichtigung der Absorptionseffekte und unter Verwendung des Fluidized Bed mit Hilfe der *in situ*-Raman-Spektroskopie, kombiniert mit der FT-IR-Gasphasenanalyse, untersucht. Um den Einfluss der Defekte auf die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung zu erschließen, wurde das Ceroxid entweder oxidativ oder reduktiv behandelt. Nach der Vorbehandlung wurde die Probe für eine Stunde entweder 500 ppm  $\text{NO}_2$  oder 400 ppm  $\text{NO}/100$  ppm  $\text{NO}_2$  ausgesetzt. Die  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das Ceroxid führte zu  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazitäten von 0,28–0,32 mmol/g. Da das  $\text{NO}_2$  ein starkes Oxidationsmittel ist, hatte die Vorbehandlung nur einen geringen Effekt auf die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität. Die während der reduktiven Vorbehandlung gebildeten Sauerstoffleerstellen wurden durch das  $\text{NO}_2$  wieder oxidiert, wobei  $\text{NO}$  gebildet und anschließend eingespeichert wurde. Bei der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung hingegen führte die Vorbehandlung zu deutlichen Unterschieden bei den  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazitäten. Während nach der oxidativen Vorbehandlung eine  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität von 0,24 mmol/g erreicht wurde, wurde nach der reduktiven Vorbehandlung lediglich eine  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität von 0,15 mmol/g erreicht. Mit Hilfe der Raman-Spektren konnte sowohl für die Einspeicherung von  $\text{NO}_2$ , als auch  $\text{NO}$  Reaktionsmechanismen aufgestellt werden. Dabei spielte der Oberflächensauerstoff des Ceroxids eine Schlüsselrolle. Die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität korrelierte mit der Intensitätsabnahme des Signals um  $250\text{ cm}^{-1}$  und somit der Abnahme des Oberflächensauerstoffs. Ebenfalls konnte eine Korrelation zwischen der Ce-O-Intensitätsabnahme und der  $F_{2g}$ -Verschiebung gefunden werden. Eine Rot-Verschiebung des  $F_{2g}$ -Signals wird mit dem Einbau von Sauerstoffleerstellen in das Volumen des Ceroxids in Zusammenhang gebracht. Folglich war an der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung nicht nur die Oberfläche, sondern auch das Volumen beteiligt. Eine Zunahme an Sauerstoffleerstellen führte zu einer Abnahme der  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität. Im Falle der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Exposition wurden neue Reaktionswege beobachtet, bei denen durch eine Aktivierung von Gasphasen-Sauerstoff ionisches Nitrit zu unterschiedlichen Nitrat-Spezies umgewandelt wurde. Da keine Korrelation zwischen den Peroxiden und der Nitrit-Umwandlung gefunden wurde, konnte die aktivierte Sauerstoff-Spezies jedoch kein Peroxid sein.

Die  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung führte unabhängig von der Art der Vorbehandlung größtenteils zur Bildung von Nitraten und nur wenigen Nitriten. Bei der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung nach der oxidativen Vorbehandlung des Ceroxids wurden ebenfalls nach 60 Minuten mehr Nitrate als Nitrite beobachtet. Die  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das reduktiv behandelte Ceroxid hingegen resultierte überwiegend in der Bildung von Nitriten und nur wenigen Nitraten. Ein Großteil der Nitrite wurde bereits bei Temperaturen von  $\leq 200^\circ\text{C}$  freigesetzt, sodass nach der  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Einspeicherung in das reduktiv behandelte Ceroxid 57% des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  unterhalb von  $200^\circ\text{C}$  desorbierten. Jedoch wurde neben der Desorption der Nitrite ebenfalls eine Umwandlung des ionischen Nitrits zu unterschiedlichen Nitrat-Spezies beobachtet. Die Nitrate selbst wiesen unterschiedliche Stabilitäten auf. Ionisches, verbrücktes, einzähniges und zweizähniges Nitrat III waren bis zu einer Temperatur von einschließlich  $300^\circ\text{C}$  stabil. Zweizähniges Nitrat II hingegen wurde lediglich in einem Temperaturbereich von  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  beobachtet. Wurde  $\text{NO}_x$  überwiegend in Form von Nitraten eingespeichert, so wurden die größten Mengen an eingespeichertem  $\text{NO}_x$  (42,5–50,0%) bei Temperaturen von  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  freigesetzt. Während der

---

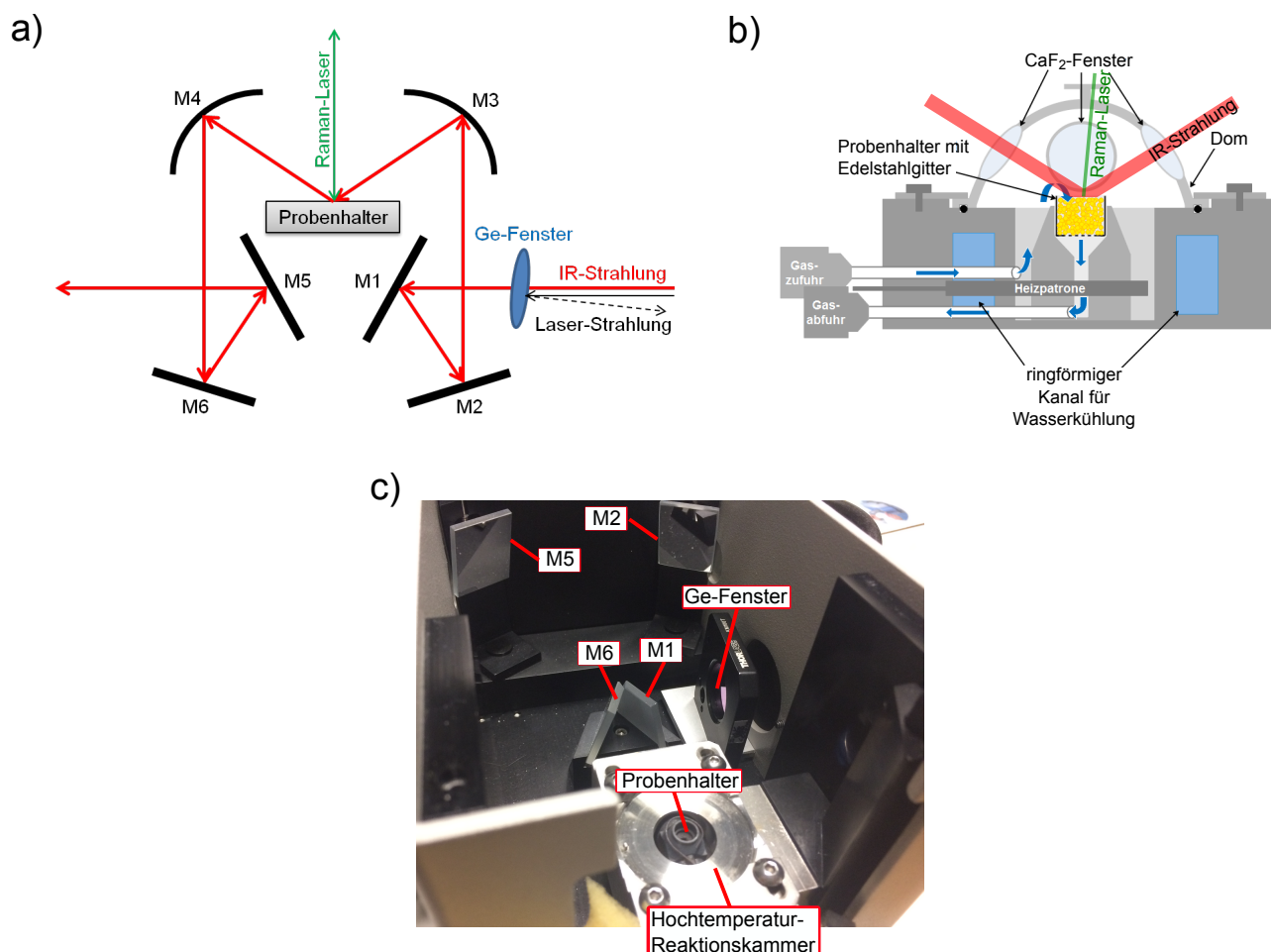
NO<sub>x</sub>-Desorption fand sowohl eine Umwandlung der Nitrite zu Nitraten als auch eine Umwandlung der Nitrat-Spezies untereinander statt.

Abschließend wurde das Ceroxid mit 1 Gew.-% Platin oder Palladium beladen, um den Einfluss des Edelmetalls auf die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung und -Desorption zu untersuchen. Auf Grund der starken Wechselwirkungen zwischen Edelmetall und Ceroxid wurde auf jeder Probe Edelmetalloxid gebildet und das Ceroxid leicht reduziert. Grundsätzlich lag jedoch, unabhängig von der Vorbehandlung, ein Gemisch aus metallischem Edelmetall und Edelmetalloxid auf der Probe vor. Die Vorbehandlung hatte einen Einfluss auf die Partikelgröße des Edelmetalls und die Zusammensetzung aus metallischem Edelmetall und Edelmetalloxid. Die oxidative Vorbehandlung führte zu einem hohen Anteil an kleinen, fein verteilten Metalloxiid-Partikeln, wohingegen die reduktive Vorbehandlung zu einem höheren Anteil an größeren, metallischen Edelmetall-Partikeln führte. Obwohl mit dem Aufbringen des Edelmetalls auf das Ceroxid der Oberflächensauerstoff des Ceroxids signifikant abnahm, war die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität der EM/CeO<sub>2</sub>-Proben entweder vergleichbar zum Ceroxid oder höher. Die Beladung des Ceroxids mit Platin führte dabei meist zur Erhöhung der NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität, während die Palladium-beladenen Ceroxid-Proben ähnliche NO<sub>x</sub>-Speicherkapazitäten wie das reine Ceroxid aufwiesen. Während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in die EM/CeO<sub>2</sub>-Proben wurde zudem eine Reduktion des Edelmetalloxids beobachtet. Auffällig war dabei, dass NO<sub>2</sub> in Gegenwart von Ceroxid das Edelmetalloxid stärker als NO reduzierte und nicht das metallische Edelmetall oxidierte. Der Sauerstoff des Edelmetalloxids wurde dabei für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung genutzt. Zusätzlich wurde weiterer Sauerstoff für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung durch die Aktivierung von Gasphasen-Sauerstoff zu Verfügung gestellt. Da das Verhalten der EM/CeO<sub>2</sub>-Proben ansonsten sehr stark dem Verhalten des reinen Ceroxids ähnelte, veränderte sich der NO<sub>x</sub>-Einspeichermechanismus im Vergleich zum reinen Ceroxid nicht grundsätzlich, sondern es standen durch den Synergieeffekt des Edelmetalls mit dem Ceroxid neue Reaktionswege für die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung zur Verfügung. Die Beladung des Ceroxids mit einem Edelmetall hatte nicht nur einen Einfluss auf die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung, sondern ebenfalls auf die NO<sub>x</sub>-Desorption. Während die Beladung mit Palladium die desorbierte Menge an NO<sub>x</sub> bis zu einer Temperatur von 500°C erhöhte, führte die Beladung des Ceroxids mit Platin zu einer Reduktion der desorbierten NO<sub>x</sub>-Menge. Unabhängig vom Edelmetall und den Anteilen an Edelmetalloxid und metallischem Edelmetall erhöhte sich jedoch grundsätzlich die Menge an freigesetztem NO<sub>x</sub> im Temperaturbereich von 30–300°C, sodass Palladium zu einer allgemeinen Destabilisierung der NO<sub>x</sub>-Spezies führte, während Platin NO<sub>x</sub>-Spezies teilweise destabilisierte und andere wiederum stabilisierte. Außerdem wurde das Ceroxid durch das Edelmetall bei tieferen Temperaturen als das reine Ceroxid reoxidiert.

Bei den Raman-Messungen an den EM/CeO<sub>2</sub>-Proben bestand eine Schwierigkeit darin, dass die Laserstrahlung von den Proben stark absorbiert wurde und somit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich abnahm. Als Folge dessen konnten mit Hilfe der Raman-Spektroskopie die Nitrat- und Nitrit-Spezies entweder nicht oder nur sehr schlecht detektiert werden. Um Nitrat- und Nitrit-Spezies auf den EM/CeO<sub>2</sub>-Proben erfassen zu können, müsste folglich auf die DRIFT-Spektroskopie gewechselt werden. Die DRIFT-Spektroskopie kann jedoch nur die Adsorbate auf der Oberfläche des Ceroxids erfassen. Somit würden Informationen über das Volumen und auch über die Defekte im Ceroxid verloren gehen. Ebenfalls konnte bisher mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie kein Edelmetalloxid erfasst werden. Demzufolge würde die DRIFT-Spektroskopie zwar Informationen über die gebildeten Nitratre und Nitrite liefern, jedoch wäre die Erfassung der aktiven Komponenten nicht mehr möglich. Um jedoch weiterhin beides erfassen zu können, könnte die Raman-Spektroskopie mit der DRIFT-Spektroskopie gekoppelt werden. Dies ist prinzipiell möglich, da sich beide Spektroskopie-Methoden nicht gegenseitig beeinflussen. Die Kopplung von Raman- und DRIFT-Spektroskopie wurde bereits in der Literatur von LeBourdon *et al.* und Urakawa *et al.* beschrieben.<sup>[149, 170]</sup>

Um das Potential der Kopplung von Raman- und DRIFT-Spektroskopie für Untersuchungen an CeO<sub>2</sub>-Materialien auszuloten, wurde zum einen der Argon-Ionen-Laser (Melles-Griot, 514,5 nm) und zum anderen das Spektrometer Vertex70 (Bruker) mit dem Praying Mantis-Einsatz (Harrick Scientific Products) und der Hochtemperatur-Reaktionskammer verwendet. Da das Fluidized Bed die DRIFT-Messungen erschwerte, wurden die Messungen ohne Fluidized Bed durch-

geführt. Das Reaktionsgas strömte dabei von oben nach unten durch die Probe und die Probe selbst wurde nicht bewegt. Der Dom der Hochtemperatur-Reaktionskammer besaß drei Fenster, die aus  $\text{CaF}_2$  bestehen. Die  $\text{CaF}_2$ -Fenster transmittieren im Bereich von  $0,3\text{--}7\text{ }\mu\text{m}$  90–95% der Strahlung und sind somit sowohl für die MIR-Strahlung als auch für die Laserstrahlung bei  $514,5\text{ nm}$  durchlässig. Folglich konnten zwei Fenster für die IR-Spektroskopie und das dritte für die Raman-Spektroskopie verwendet werden. Ein schematischer Aufbau des Praying Mantis Einsatzes und der Hochtemperatur-Reaktionskammer ist inklusive Strahlenführung in Abbildung 83 gezeigt.



**Abbildung 83:** Kopplung von Raman- und DRIFT-Spektroskopie. a) Schematischer Aufbau der Praying Mantis und Strahlenführung. M1, M2, M5 und M6 sind planare Spiegel, M3 und M4 parabolische Spiegel. Das Ge-Fenster zwischen IR-Quelle und M1 dient zum Blockieren der roten Laserstrahlung aus dem FT-IR-Spektrometer. b) Aufbau der Hochtemperatur-Reaktionskammer mit Strahlenführung. c) Innenraum des Praying Mantis-Einsatzes (Harrick Scientific) mit Beschriftung der einzelnen Komponenten.

Das Interferometer des FT-IR-Spektrometers wird mit Hilfe eines He-Ne-Lasers gesteuert. Der He-Ne-Laser wird ebenfalls zur Beobachtung des Strahlengangs verwendet. Bei der Kopplung von Raman- und DRIFT-Spektroskopie bestand daher das Problem, dass der He-Ne-Laser des FT-IR-Spektrometers die Raman-Messung bei einer Laser-Wellenlänge von  $514,5\text{ nm}$  störte, indem er im Raman-Spektrum Signale im Bereich von  $1250\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ , sowie  $3600\text{--}3675\text{ cm}^{-1}$  verursachte (siehe Anhang, Abbildung A 26). Folglich wäre die Detektion des ionischen Nitrits und einzähnigen Nitrats sowie der Hydroxide nicht möglich gewesen. Auf Grund dessen musste für die simultane Messung der Raman- und DRIFT-Spektren die Strahlung des He-Ne-Lasers blockiert werden. Dabei durfte die IR-Strahlung jedoch nicht stark abgeschwächt werden. Dies wurde mit Hilfe eines Ge-Fensters (Edmund Optics,  $25\text{ mm D.} \times 2\text{ mm Dicke}$ ,  $3\text{--}12\text{ }\mu\text{m}$  AR beschichtet) umgesetzt, welches eine Transmission von 90–95% im Bereich von  $3\text{--}12\text{ }\mu\text{m}$  besitzt und somit lediglich für IR-Strahlung durchlässig ist. Das Ge-Fenster wurde leicht schräg vor den ersten Spiegel (M1) gesetzt (siehe Abbildung

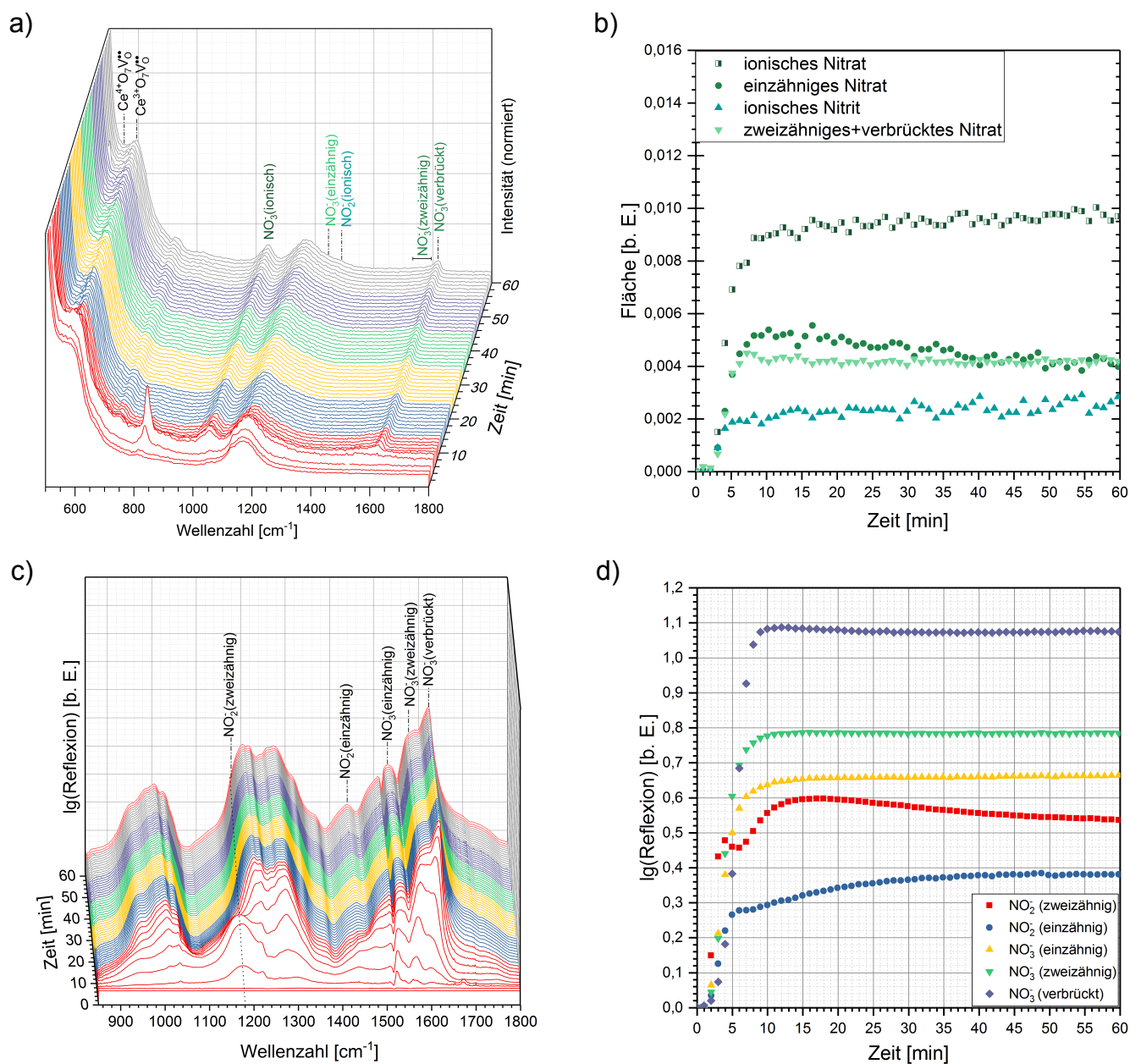


83a), um die Steuerung des Interferometers durch den zurückgestreuten He-Ne-Laser nicht zu stören. Mit dem Messaufbau konnten zudem die Raman-Spektren nicht mehr in 180°-Rückstreugeometrie gemessen werden, sodass weniger des gestreuten Lichts wieder eingefangen wurde. Das hatte schließlich zur Folge, dass die Laserleistung auf 3,5 mW angehoben werden musste.

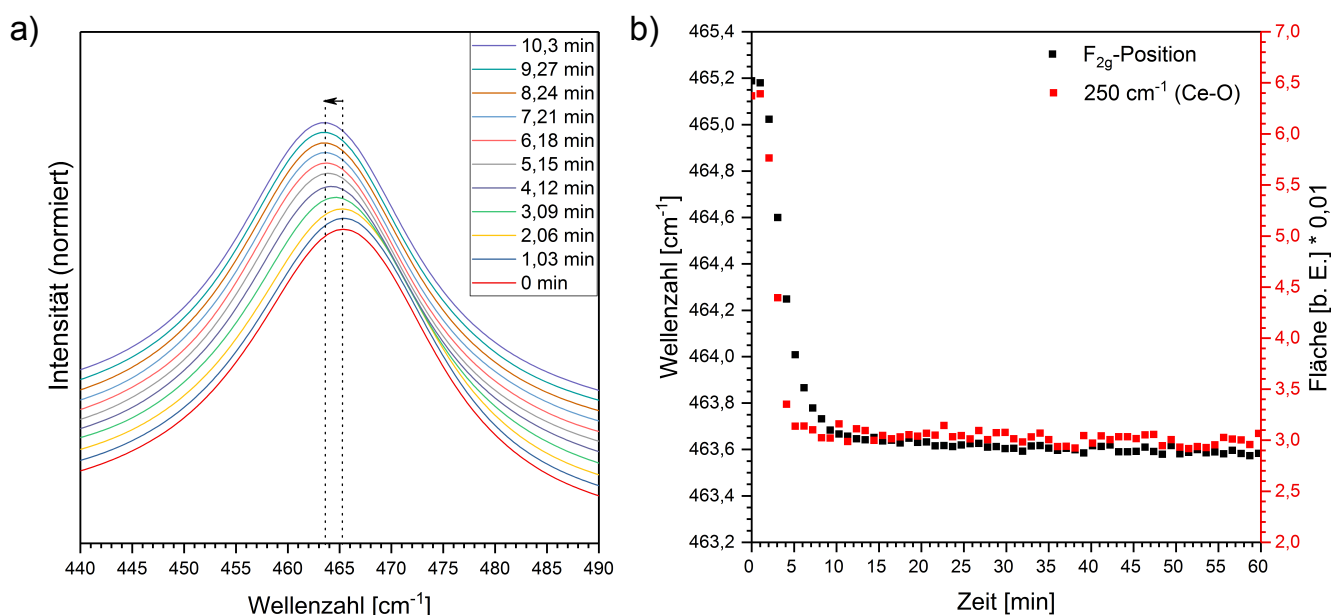
Um die Möglichkeiten des Messaufbaus zu überprüfen, wurde zunächst die NO<sub>2</sub>-Einspeicherung in oxidativ behandeltes Ceroxid untersucht. Das reine Ceroxid absorbiert nur einen geringen Anteil der Laserstrahlung, sodass kürzere Messzeiten für die Raman-Spektren gewählt und gleichzeitig die Nitrate- und Nitrite erfasst werden konnten. In Abbildung 84 sind die *in situ*-Raman- und -DRIFT-Spektren sowie die zeitlichen Verläufe der Nitrat- und Nitrit-Intensitäten aus den Raman- und DRIFT-Spektren während der NO<sub>2</sub>-Exposition in das oxidativ behandelte Ceroxid dargestellt.

Trotz des Ge-Fensters und der neuen Mess-Geometrie der Raman-Spektren konnten sowohl die DRIFT-Spektren als auch Raman-Spektren mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis in einem Intervall von einer Minute aufgenommen werden. Diese kurzen Messzeiten sind von großer Wichtigkeit, da die oberste Schicht der Probe auf Grund der fehlenden Durchmischung innerhalb von 10 Minuten mit NO<sub>x</sub> nahezu gesättigt war (siehe Abbildung 84). Sowohl in den Raman- als auch in den DRIFT-Spektren wurden Nitrate und Nitrite beobachtet (siehe Abbildung 84). In den Raman-Spektren wurde das ionische Nitrat bei 1041 cm<sup>-1</sup>,<sup>[18, 126]</sup> das einzähnige Nitrat bei 1246 cm<sup>-1</sup>,<sup>[128]</sup> das ionische Nitrit bei 1290 cm<sup>-1</sup>,<sup>[127]</sup> die zweizähnigen Nitrate im Bereich von 1540–1605 cm<sup>-1</sup><sup>[126]</sup> und das verbrückte Nitrat bei 1620 cm<sup>-1</sup><sup>[126]</sup> beobachtet. Die DRIFT-Spektren zeigten zum einen ebenfalls zweizähnige und verbrückte Nitrate bei 1560–1600 cm<sup>-1</sup> und 1621 cm<sup>-1</sup>.<sup>[33, 171]</sup> Zum anderen wurden in den DRIFT-Spektren zweizähniges Nitrit bei 1175 cm<sup>-1</sup>, einzähniges Nitrit bei 1437 cm<sup>-1</sup> und einzähniges Nitrat bei 1530 cm<sup>-1</sup> beobachtet.<sup>[33, 171]</sup> Während die zweizähnigen und verbrückten Nitrate in der Raman- und DRIFT-Spektroskopie einen ähnlichen Verlauf zeigten, wurden die ionischen Nitrate und ionischen Nitrite nur in der Raman-Spektroskopie und die einzähnigen und zweizähnigen Nitrite nur in der DRIFT-Spektroskopie detektiert. Somit konnten in der Raman- und DRIFT-Spektroskopie sowohl die gleichen NO<sub>x</sub>-Spezies als auch unterschiedliche NO<sub>x</sub>-Spezies beobachtet werden, sodass durch die Kombination zusätzliche Informationen erhalten wurden. Anhand der Kopplung der beiden Spektroskopie-Methoden ist zudem zu erkennen, dass eine Vielzahl unterschiedlicher NO<sub>x</sub>-Spezies während der NO<sub>2</sub>-Exposition gebildet wurden. Die zweizähnigen und verbrückten Nitrate hatten nach etwa 10 Minuten nahezu ihre maximale Intensität erreicht und zeigten während der restlichen 50 Minuten kaum Veränderungen. Das zweizähnige Nitrit (1175 cm<sup>-1</sup>) (siehe Abbildung 84c und 84d) hingegen stieg innerhalb von 4 Minuten auf ein Maximum an, um anschließend wieder abzufallen. Der Anstieg nach 6 Minuten entstand durch eine Überschneidung eines anderen Signals (1203 cm<sup>-1</sup>), welches bis zur 17. Minute zunahm und anschließend langsam wieder abnahm. Die Abnahme der Signale kann auf eine Umwandlung der NO<sub>x</sub>-Spezies zurückgeführt werden. So konnte bereits in der Raman-Spektroskopie gezeigt werden, dass ionisches Nitrit zu unterschiedlichen Nitraten umgewandelt wurde (siehe Kapitel 7). Eine Umwandlung von Nitriten zu Nitraten wurde zudem ebenfalls in anderen Arbeiten mittels DRIFT-Spektroskopie beobachtet.<sup>[24, 147, 172]</sup>

Während die DRIFT-Spektroskopie sensitiv für die Oberfläche ist, ist die Raman-Spektroskopie empfindlich für das Volumen der Probe. So wurden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie gleichzeitig zu den Veränderungen an der Oberfläche Veränderungen im Volumen detektiert. Zum einen verschob sich das F<sub>2g</sub>-Signal zu kleineren Wellenzahlen, zum anderen gewann das Defektsignal bei 595 cm<sup>-1</sup> (Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub><sup>••</sup>)<sup>[52–54, 71]</sup> an Intensität (siehe Abbildungen 84a und 85). Weiterhin konnte mit der Raman-Spektroskopie eine Ce-O-Oberflächenschwingung<sup>[71]</sup> detektiert werden, welche während der NO<sub>2</sub>-Exposition abnahm. Demzufolge wurden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie Informationen über den Oberflächensauerstoff des Ceroxids erhalten, welcher mittels DRIFT-Spektroskopie nicht erfasst wurde. Die Dynamiken der F<sub>2g</sub>-Position und Ce-O-Signalfäche korrelieren mit der Entstehung der NO<sub>x</sub>-Spezies. Die meisten NO<sub>x</sub>-Spezies hatten nach 10 Minuten nahezu ihre maximale Intensität erreicht. Innerhalb dieser 10 Minuten sank das Ce-O-Signal von einer Fläche von 0,064 auf eine Fläche von 0,030 ab und zeigte die restlichen 50 Minuten keine Intensitätsänderungen mehr. Das F<sub>2g</sub>-Signal verschob sich in den ersten 10 Minuten von 465,2 cm<sup>-1</sup> auf 463,7 cm<sup>-1</sup>. In den letzten 50 Minuten wurde nochmals eine Rot-Verschiebung von 0,1 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Demzufolge konnte der Sauerstoff aus dem Volumen des Ce-



**Abbildung 84:** a) *In situ*-Raman-Spektren des oxidativ behandelten Ceroxids während der Exposition mit 500 ppm  $\text{NO}_2$ /20%  $\text{O}_2$ / $\text{N}_2$  bei 30°C. Es ist eine vergrößerte Darstellung des Bereichs 500–1800  $\text{cm}^{-1}$  gezeigt. b) Zeitlicher Verlauf der Nitrit- und Nitrat-Intensitäten aus den Raman-Spektren. c) *In situ*-DRIFT-Differenzspektren des oxidativ behandelten Ceroxids während der Exposition mit 500 ppm  $\text{NO}_2$ /20%  $\text{O}_2$ / $\text{N}_2$  bei 30°C. Die während der  $\text{NO}_2$ -Exposition aufgenommenen Spektren wurden von dem Spektrum des oxidativ behandelten Ceroxids abgezogen. Es ist eine vergrößerte Darstellung des Bereichs 850–1800  $\text{cm}^{-1}$  gezeigt. d) Zeitlicher Verlauf der Nitrit- und Nitrat-Intensitäten aus den DRIFT-Differenzspektren. Die Intensitäten der Signale wurden verfolgt, indem die Intensität an der jeweiligen Position abgelesen wurde.



**Abbildung 85:** a) *In situ*-Raman-Spektren des oxidativ behandelten Ceroxids während den ersten 10 Minuten der Exposition mit 500 ppm NO<sub>2</sub>/20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 30°C. Es ist eine vergrößerte Darstellung des Bereichs 440–490 cm<sup>-1</sup> gezeigt. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. b) Zeitlicher Verlauf der F<sub>2g</sub>-Position und der Ce-O-Signalfäche aus den Raman-Spektren.

roxids während der ersten 10 Minuten schneller an die Oberfläche diffundieren. Nachdem die Oberfläche des Ceroxids bereits mit NO<sub>x</sub>-Spezies bedeckt war, nahm die Sauerstoffdiffusion an die Oberfläche jedoch stark ab. Als Folge dessen wurden weniger NO<sub>x</sub>-Spezies gebildet, wie anhand des langsamen Anstiegs des einzähnigen Nitrits, des ionischen Nitrats und ionischen Nitrits zu sehen ist (siehe Abbildungen 84b, 84d und 85b).

Wird das Ceroxid mit einem Edelmetall beladen, besteht in der Raman-Spektroskopie die Schwierigkeit, dass die Laserstrahlung stark absorbiert wird und somit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis stark abnimmt. Als Folge dessen können die Nitrate und Nitrite kaum oder gar nicht mit der Raman-Spektroskopie erfasst werden. Die DRIFT-Spektroskopie hingegen hat den Vorteil, dass auch bei einer Beladung des Ceroxids mit einem Edelmetall die Signale der Nitrate und Nitrite weiterhin gut sichtbar sind. Auch die Hydroxide sind mit der DRIFT-Spektroskopie leichter als mit der Raman-Spektroskopie zu erfassen. Jedoch kann die DRIFT-Spektroskopie weder Veränderungen im Volumen des Ceroxids oder des Edelmetalloxids detektieren, was wiederum mit der Raman-Spektroskopie möglich ist. Durch die simultane Messung von Raman- und DRIFT-Spektren während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in die EM/CeO<sub>2</sub>-Proben könnten daher zukünftig sowohl die gebildeten NO<sub>x</sub>-Spezies als auch Veränderungen im Volumen erfasst und schließlich herausgearbeitet werden, welchen Einfluss das Edelmetall auf die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung hat. Mittels Raman-Spektroskopie konnte bereits gezeigt werden, dass das Edelmetalloxid während der NO<sub>x</sub>-Exposition reduziert wird. Es stellt sich daher die Frage, ob eine Korrelation zwischen der Reduktion des Edelmetalloxids und den gebildeten NO<sub>x</sub>-Spezies gefunden werden kann. Aus möglichen Korrelationen könnten dann Reaktionspfade aufgestellt und der NO<sub>x</sub>-Einspeichermechanismus erweitert werden. Die Kopplung von Raman- und DRIFT-Spektroskopie bietet jedoch nicht nur bei den EM/CeO<sub>2</sub>-Proben einen Vorteil, sondern ebenfalls bei den reinen Ceroxid-Proben. Da in der DRIFT-Spektroskopie unter anderem auch andere NO<sub>x</sub>-Spezies als in der Raman-Spektroskopie detektiert werden können und somit mehr Informationen über die Probe vorliegen, könnten weitere mögliche Reaktionspfade untersucht und der NO<sub>x</sub>-Einspeichermechanismus weiter aufgeklärt werden. Gleichzeitig könnten die Stabilitäten der einzelnen NO<sub>x</sub>-Spezies sowie Umwandlungen der NO<sub>x</sub>-Spezies untereinander untersucht werden.

---

Neben der Kopplung von Raman- und DRIFT-Spektroskopie sollte die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in die EM/CeO<sub>2</sub>-Proben ebenfalls ohne Sauerstoff untersucht werden, um eine Aktivierung von Gasphasen-Sauerstoff zu bestätigen. Außerdem wäre die Untersuchung der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung bei weiteren Temperaturen im Bereich von 30–200°C sinnvoll. Von Interesse ist dabei der Einfluss der Temperatur auf die Defekte im Ceroxid sowie die NO<sub>x</sub>-Stabilität, den Edelmetallzustand und den daraus resultierenden Einfluss auf den NO<sub>x</sub>-Einspeichermechanismus selbst. So konnte in der Literatur bereits gezeigt werden, dass NO mittels Edelmetall bei höheren Temperaturen zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird, was wiederum die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität der Probe erhöht. Gemäß der Ergebnisse von Luo *et al.* und Theis *et al.* findet die Umwandlung von NO zu NO<sub>2</sub> bei Pt/CeO<sub>2</sub> jedoch erst bei Temperaturen von >200°C statt.<sup>[11, 23]</sup> Allerdings wird in der Literatur die höhere NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität der Pt/CeO<sub>2</sub>-Proben bei Temperaturen von <200°C auch durch die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> erklärt.<sup>[24, 33]</sup> Folglich besteht weiterhin Aufklärungsbedarf, wodurch die höhere NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität verursacht wird. Bei der Oxidation des NO spielt außerdem die Partikelgröße des Edelmetalls eine große Rolle,<sup>[25, 134]</sup> sodass ebenfalls dieser Parameter untersucht werden könnte. Die Größe der metallischen Partikel lässt sich anhand der Reduktion der Probe bei unterschiedlichen Temperaturen kontrollieren. Über einen Einfluss des Edelmetalloxids auf die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung bei höheren Temperaturen gibt es bisher keine Berichte. Weiterhin könnte der Einfluss eines Edelmetallgemisches aus Platin und Palladium auf die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung untersucht werden. So könnte zum Beispiel Platin die Menge an eingespeichertem NO<sub>x</sub> erhöhen, während Palladium die Desorption der gebildeten NO<sub>x</sub> erleichtern könnte. Ein solcher positiver Effekt auf die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung- und -Desorption wurde bereits von Ji *et al.* während der NO-Einspeicherung in 0,5 Gew.-% Pd-0,5 Gew.-% Pt/Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> beobachtet, wobei die NO-Einspeicherung bei Temperaturen von 80°C, 120°C und 160°C stattfand.<sup>[33]</sup>

---

## Literatur

---

- [1] Umweltbundesamt. Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen, <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luftbelastung/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland>. zugegriffen: 13. Juli 2017.
- [2] V. Franco J. Miller. Impact of Improved Regulation of Real-World NO<sub>x</sub> Emissions from Diesel Passenger Cars in the EU, ICCT [http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT\\_real-world-NOX-RDE-2015-2030\\_dec2016.pdf](http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_real-world-NOX-RDE-2015-2030_dec2016.pdf). zugegriffen: 26. Juli 2017.
- [3] T. V. Johnson. Review of Vehicular Emissions Trends. *SAE International*, 8(3):1152–1166, 2015.
- [4] G. Guo, D. Dobson, J. Warner, W. Ruona, C. K. Lambert. Advanced Urea SCR System Study with a Light Duty Diesel Vehicle. *SAE International*, pages 2012–01–0371, 2012.
- [5] E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson, M. Skoglundh. The Mechanism for NO<sub>x</sub> Storage. *Catal. Lett.*, 66(1-2):71–74, 2000.
- [6] T. V. Johnson. Review of Diesel Emissions and Control. *Int. J. Engine Res.*, 10(5):275–285, 2009.
- [7] J. R. Theis. An Assessment of Pt and Pd Model Catalysts for Low Temperature NO<sub>x</sub> Adsorption. *Catal. Today*, 267:93–109, 2016.
- [8] J. Wang, Y. Y. Ji, G. Jacobs, S. Jones, D. J. Kim, M. Crocker. Effect of Aging on NO<sub>x</sub> Reduction in Coupled LNT-SCR Systems. *Appl. Catal. B*, 148:51–61, 2014.
- [9] F. Schäfer R. van Basshuysen. *Handbuch Verbrennungsmotor*, volume 8. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2017.
- [10] K. M. Adams M. Jarvis. Method for Converting Exhaust Gases from a Diesel Engine Using Nitrogen Oxide Absorbent, 2001. U.S. patent 6182443.
- [11] J. R. Theis, C. K. Lambert. An Assessment of Low Temperature NO<sub>x</sub> Adsorbers for Cold-Start NO<sub>x</sub> Control on Diesel Engines. *Catal. Today*, 258:367–377, 2015.
- [12] S. S. Chaugule, V. F. Kispersky, J. L. Ratts, A. Yezerets, N. W. Currier, F. H. Ribeiro, W. N. Delgass. Formation and Removal of Ba-Carbonates or Carboxylates on Pt/BaO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lean NO<sub>x</sub> Traps. *Appl. Catal. B*, 107(1-2):26–33, 2011.
- [13] C. A. Shi, Y. Y. Ji, U. M. Graham, G. Jacobs, M. Crocker, Z. S. Zhang, Y. Wang, T. J. Toops. NO<sub>x</sub> Storage and Reduction Properties of Model Ceria-Based Lean NO<sub>x</sub> Trap Catalysts. *Appl. Catal. B*, 119:183–196, 2012.
- [14] J. H. Kwak, D. H. Kim, T. Szailer, C. H. F. Peden, J. Szanyi. NO<sub>x</sub> Uptake Mechanism on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Catal. Lett.*, 111(3-4):119–126, 2006.
- [15] J. H. Kwak, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden. Excellent Sulfur Resistance of Pt/BaO/CeO<sub>2</sub> Lean NO<sub>x</sub> Trap Catalysts. *Appl. Catal. B*, 84(3-4):545–551, 2008.
- [16] D. H. Kim, J. H. Kwak, J. Szanyi, X. Q. Wang, G. S. Li, J. C. Hanson, C. H. F. Peden. Characteristics of Desulfation Behavior for Presulfated Pt-BaO/CeO<sub>2</sub> Lean NO<sub>x</sub> Trap Catalyst: The Role of the CeO<sub>2</sub> Support. *J. Phys. Chem. C*, 113(50):21123–21129, 2009.
- [17] T. J. Toops, D. B. Smith, W. P. Partridge. NO<sub>x</sub> Adsorption on Pt/K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catal. Today*, 114(1):112–124, 2006.

- 
- [18] C. Hess, J. H. Lunsford. Mechanism for NO<sub>2</sub> Storage in Barium Oxide Supported on Magnesium Oxide Studied by In Situ Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 106(25):6358–6360, 2002.
- [19] C. Hess, J. H. Lunsford. NO<sub>2</sub> Storage and Reduction in Barium Oxide Supported on Magnesium Oxide Studied by In Situ Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 107(9):1982–1987, 2003.
- [20] X. Q. Wang, L. F. Lv, Q. Q. Zhang, Y. W. Zhang, J. Wang, M. Q. Shen. The Different NO<sub>x</sub> Trap Performance on Ceria and Barium/Ceria Containing LNT Catalysts Below 200 °C. *Catal. Sci. Technol.*, 3(1):200–207, 2013.
- [21] T. J. Toops, D. B. Smith, W. P. Partridge. Quantification of the In Situ DRIFT Spectra of Pt/K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> Adsorber Catalysts. *Appl. Catal. B*, 58(3-4):245–254, 2005.
- [22] Y. Y. Ji, S. L. Bai, M. Crocker. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Passive NO<sub>x</sub> Adsorbers for Low Temperature Applications. *Appl. Catal. B*, 170:283–292, 2015.
- [23] J. Y. Luo, W. S. Epling, G. S. Qi, W. Li. Low Temperature Ceria-Based Lean NO<sub>x</sub> Traps. *Catal. Lett.*, 142(8):946–958, 2012.
- [24] S. Jones, Y. Y. Ji, M. Crocker. Ceria-Based Catalysts for Low Temperature NO<sub>x</sub> Storage and Release. *Catal. Lett.*, 146(5):909–917, 2016.
- [25] Y. Y. Ji, T. J. Toops, U. M. Graham, G. Jacobs, M. Crocker. A Kinetic and DRIFTS Study of Supported Pt Catalysts for NO Oxidation. *Catal. Lett.*, 110(1-2):29–37, 2006.
- [26] A. Filtschew, D. Stranz, C. Hess. Mechanism of NO<sub>2</sub> Storage in Ceria Studied Using Combined In Situ Raman/FT-IR Spectroscopy. *PCCP*, 15(23):9066–9069, 2013.
- [27] L. F. Lv, X. Q. Wang, M. Q. Shen, Q. Q. Zhang, J. Wang. The Lean NO<sub>x</sub> Traps Behavior of (1-5 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at Low Temperature (100-300 °C): The Effect of Barium Dispersion. *Chem. Eng. J.*, 222:401–410, 2013.
- [28] P. Beato, E. Schachtl, K. Barbera, F. Bonino, S. Bordiga. Operando Raman Spectroscopy Applying Novel Fluidized Bed Micro-Reactor Technology. *Catal. Today*, 205:128–133, 2013.
- [29] M. V. Twigg. Urea-SCR Technology for DeNO<sub>x</sub> After Treatment of Diesel Exhausts. *Johns. Matthey Technol. Rev.*, 59(3):221–232, 2015.
- [30] P. A. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer. Thermal Decomposition (Pyrolysis) of Urea in an Open Reaction Vessel. *Thermochim. Acta*, 424(1-2):131–142, 2004.
- [31] J. Addo-Mensah. Methoden zur Charakterisierung und Qualitätsprüfung von SCR-Katalysatoren und SCR-beschichteten Partikelfiltern in Dieselfahrzeugen. Thesis, 2013.
- [32] F. Birkhold. Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden in Kraftfahrzeugen: Untersuchung der Einspritzung von Harnstoffwasserlösung. Thesis, 2007.
- [33] Y. Y. Ji, D. Y. Xu, S. L. Bai, U. Graham, M. Crocker, B. B. Chen, C. Shi, D. Harris, D. Scapens, J. Darab. Pt- and Pd-Promoted CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> for Passive NO<sub>x</sub> Adsorber Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56(1):111–125, 2017.
- [34] S. X. Ren, S. J. Schmieg, C. K. Koch, G. S. Qi, W. Li. Investigation of Ag-Based Low Temperature NO<sub>x</sub> Adsorbers. *Catal. Today*, 258:378–385, 2015.
- [35] R. L. McCreery. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, volume 157. John Wiley & Sons, 2000.

- 
- [36] P. S. Waleska, C. Hess. Oligomerization of Supported Vanadia: Structural Insight Using Surface-Science Models with Chemical Complexity. *J. Phys. Chem. C*, 120(33):18510–18519, 2016.
- [37] J. I. Langford, A. J. C. Wilson. Scherrer after 60 Years - Survey and Some New Results in Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Crystallogr.*, 11(Apr):102–113, 1978.
- [38] C. E. Krill, R. Birringer. Estimating Grain-Size Distributions in Nanocrystalline Materials from X-ray Diffraction Profile Analysis. *Philos. Mag. A*, 77(3):621–640, 1998.
- [39] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.*, 57(4):603–619, 1985.
- [40] Y. Y. Ji, T. J. Toops, J. A. Pihl, M. Crocker. NO<sub>x</sub> Storage and Reduction in Model Lean NO<sub>x</sub> Trap Catalysts Studied by In Situ DRIFTS. *Appl. Catal. B*, 91(1-2):329–338, 2009.
- [41] I. Al-Shankiti, F. Al-Otaibi, Y. Al-Salik, H. Idriss. Solar Thermal Hydrogen Production From Water Over Modified CeO<sub>2</sub> Materials. *Top. Catal.*, 56(12):1129–1138, 2013.
- [42] T. Z. Jiang, Z. H. Wang, J. Zhang, X. M. Hao, D. Rooney, Y. J. Liu, W. Sun, J. S. Qiao, K. N. Sun. Understanding the Flash Sintering of Rare-Earth-Doped Ceria for Solid Oxide Fuel Cell. *J. Am. Ceram. Soc.*, 98(6):1717–1723, 2015.
- [43] Z. D. Dohcevic-Mitrovic, M. J. Scepanovic, M. U. Grujic-Brojcin, Z. V. Popovic, S. B. Boskovic, B. M. Matovic, M. V. Zinkevich, F. Aldinger. The Size and Strain Effects on the Raman Spectra of Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.25) Nanopowders. *Solid State Commun.*, 137(7):387–390, 2006.
- [44] Y. Z. Li, Q. Sun, M. Kong, W. Q. Shi, J. C. Huang, J. W. Tang, X. J. Zhao. Coupling Oxygen Ion Conduction to Photocatalysis in Mesoporous Nanorod-like Ceria Significantly Improves Photocatalytic Efficiency. *J. Phys. Chem. C*, 115(29):14050–14057, 2011.
- [45] A. Trovarelli. Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials. *Cat. Rev. - Sci. Eng.*, 38(4):439–520, 1996.
- [46] T. Zacherle, A. Schrieffer, R. A. De Souza, M. Martin. Ab Initio Analysis of the Defect Structure of Ceria. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 87(13), 2013.
- [47] M. Lohrenscheit, C. Hess. Direct Evidence for the Participation of Oxygen Vacancies in the Oxidation of Carbon Monoxide over Ceria-Supported Gold Catalysts by using Operando Raman Spectroscopy. *ChemCatChem*, 8(3):523–526, 2016.
- [48] H. T. Chen, J. G. Chang, H. L. Chen, S. P. Ju. Identifying the O<sub>2</sub> Diffusion and Reduction Mechanisms on CeO<sub>2</sub> Electrolyte in Solid Oxide Fuel Cells: A DFT + U Study. *J. Comput. Chem.*, 30(15):2433–2442, 2009.
- [49] R. Kopelent, J. A. van Bokhoven, J. Szlachetko, J. Edebeli, C. Paun, M. Nachtegaal, O. V. Safonova. Catalytically Active and Spectator Ce<sup>3+</sup> in Ceria-Supported Metal Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54(30):8728–8731, 2015.
- [50] R. J. Gorte. Ceria in Catalysis: From Automotive Applications to the Water Gas Shift Reaction. *AIChE J.*, 56(5):1126–1135, 2010.
- [51] J. Paier, C. Penshke, J. Sauer. Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment. *Chem. Rev.*, 113(6):3949–3985, 2013.
-

- 
- [52] A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame, M. Defect-Induced Raman-Spectra in Doped CeO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 50(18):13297–13307, 1994.
- [53] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber, W. H. Raman and X-Ray Studies of Ce<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>, Where Re=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. *J. Appl. Phys.*, 76(4):2435–2441, 1994.
- [54] T. Taniguchi, T. Watanabe, N. Sugiyama, A. K. Subramani, H. Wagata, N. Matsushita, M. Yoshimura. Identifying Defects in Ceria-Based Nanocrystals by UV Resonance Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 113(46):19789–19793, 2009.
- [55] B. C. Mohanty, J. W. Lee, D. H. Yeon, Y. H. Jo, J. H. Kim, Y. S. Cho. Dopant Induced Variations in Microstructure and Optical Properties of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Mater. Res. Bull.*, 46(6):875–883, 2011.
- [56] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. Elfallah, L. Hilaire, F. Lenormand, E. Quemere, G. N. Sauvion, O. Touret. Reduction of CeO<sub>2</sub> by Hydrogen - Magnetic-Susceptibility and Fourier-Transform Infrared, Ultraviolet and X-Ray Photoelectron-Spectroscopy Measurements. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87(10):1601–1609, 1991.
- [57] V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri. Probing Defect Sites on the CeO<sub>2</sub> Surface with Dioxygen. *J. Phys. Chem. B*, 108(17):5341–5348, 2004.
- [58] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H. M. Meyer, S. H. Overbury. Probing Defect Sites on CeO<sub>2</sub> Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O<sub>2</sub> Adsorption. *Langmuir*, 26(21):16595–16606, 2010.
- [59] X. F. Wan, D. Goberman, L. L. Shaw, G. S. Yi, G. M. Chow. Valence States of Nanocrystalline Ceria Under Combined Effects of Hydrogen Reduction and Particle Size. *Appl. Phys. Lett.*, 96(12), 2010.
- [60] J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zheng, S. W. Chan, I. P. Herman. Size-Dependent Properties of CeO<sub>2-y</sub> Nanoparticles as Studied by Raman Scattering. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 64(24), 2001.
- [61] I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban. Raman Scattering and Lattice Defects in Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> Thin Films. *Solid State Ionics*, 149(1-2):99–105, 2002.
- [62] F. Zhang, Q. Jin, S. W. Chan. Ceria Nanoparticles: Size, Size Distribution, and Shape. *J. Appl. Phys.*, 95(8):4319–4326, 2004.
- [63] B. Matovic, J. Dukic, B. Babic, D. Bucevac, Z. Dohcevic-Mitrovic, M. Radovic, S. Boskovic. Synthesis, Calcination and Characterization of Nanosized Ceria Powders by Self-Propagating Room Temperature Method. *Ceram. Int.*, 39(5):5007–5012, 2013.
- [64] J. H. Xu, J. Harmer, G. Q. Li, T. Chapman, P. Collier, S. Longworth, S. C. Tsang. Size Dependent Oxygen Buffering Capacity of Ceria Nanocrystals. *Chem. Commun.*, 46(11):1887–1889, 2010.
- [65] Y. Kuwauchi, S. Takeda, H. Yoshida, K. Sun, M. Haruta, H. Kohno. Stepwise Displacement of Catalytically Active Gold Nanoparticles on Cerium Oxide. *Nano Lett.*, 13(7):3073–3077, 2013.
- [66] Y. Y. Lin, Z. L. Wu, J. G. Wen, K. R. Poeppelmeier, L. D. Marks. Imaging the Atomic Surface Structures of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Nano Lett.*, 14(1):191–196, 2014.
- [67] Y. Y. Lin, Z. L. Wu, J. G. Wen, K. L. Ding, X. Y. Yang, K. R. Poeppelmeier, L. D. Marks. Adhesion and Atomic Structures of Gold on Ceria Nanostructures: The Role of Surface Structure and Oxidation State of Ceria Supports. *Nano Lett.*, 15(8):5375–5381, 2015.



- 
- [68] A. Filtschew, K. Hofmann, C. Hess. Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach. *J. Phys. Chem. C*, 120(12):6694–6703, 2016.
- [69] W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBride. Raman-Study of  $\text{CeO}_2$  - 2nd-Order Scattering, Lattice-Dynamics, and Particle-Size Effects. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 48(1):178–185, 1993.
- [70] C. Schilling, C. Hess. CO Oxidation on Ceria Supported Gold Catalysts Studied by Combined Operando Raman/UV-Vis and IR Spectroscopy. *Top. Catal.*, 60(1-2):131–140, 2017.
- [71] C. Schilling, A. Hofmann, C. Hess, M. V. Ganduglia-Pirovano. Raman Spectra of Polycrystalline  $\text{CeO}_2$ : A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C*, 121(38):20834–20849, 2017.
- [72] C. Binet, A. Badri, J. C. Lavalley. A Spectroscopic Characterization of the Reduction of Ceria from Electronic-Transitions of Intrinsic Point-Defects. *J. Phys. Chem.*, 98(25):6392–6398, 1994.
- [73] A. Badri, C. Binet, J. C. Lavalley. An FTIR Study of Surface Ceria Hydroxy Groups During a Redox Process with  $\text{H}_2$ . *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(23):4669–4673, 1996.
- [74] Y. M. Choi, H. Abernathy, H. T. Chen, M. C. Lin, M. L. Liu. Characterization of  $\text{O}_2$ - $\text{CeO}_2$  Interactions Using In Situ Raman Spectroscopy and First-Principle Calculations. *ChemPhysChem*, 7(9):1957–1963, 2006.
- [75] J. R. Scherer, M. K. Go, S. Kint. Raman-Spectra and Structure of Water from -10 to 90 Degrees. *J. Phys. Chem.*, 78(13):1304–1313, 1974.
- [76] X. X. Li, M. F. Liu, J. P. Lee, D. Ding, L. A. Bottomley, S. Park, M. L. Liu. An Operando Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Study of Carbon Deposition on SOFC Anodes. *PCCP*, 17(33):21112–21119, 2015.
- [77] J. P. Mathieu, M. Lounsbury. The Raman Spectra of Metallic Nitrates and the Structure of Concentrated Solutions of Electrolytes. *Discuss. Faraday Soc.*, (9):196–207, 1950.
- [78] H. Okabayashi, T. Kitagawa. Assignments of CH Stretching Raman Lines of Hydrocarbon Chains - Raman-Spectra of Normal  $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{COOK}$  ( $n=3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ , and 18) and Their Specifically Deuterated Derivatives. *J. Phys. Chem.*, 82(16):1830–1836, 1978.
- [79] L. Chen, P. Fleming, V. Morris, J. D. Holmes, M. A. Morris. Size-Related Lattice Parameter Changes and Surface Defects in Ceria Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, 114(30):12909–12919, 2010.
- [80] S. Kumar, M. Srivastava, J. Singh, S. Layek, M. Yashpal, A. Materny, A. K. Ojha. Controlled Synthesis and Magnetic Properties of Monodispersed Ceria Nanoparticles. *AIP Advances*, 5(2), 2015.
- [81] P. R. L. Keating, D. O. Scanlon, B. J. Morgan, N. M. Galea, G. W. Watson. Analysis of Intrinsic Defects in  $\text{CeO}_2$  Using a Koopmans-Like GGA + U Approach. *J. Phys. Chem. C*, 116(3):2443–2452, 2012.
- [82] B. Huang, R. Gillen, J. Robertson. Study of  $\text{CeO}_2$  and Its Native Defects by Density Functional Theory with Repulsive Potential. *J. Phys. Chem. C*, 118(42):24248–24256, 2014.
- [83] P. Kubelka, F. Munk. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. tech. Physik*, 12:593–601, 1931.
- [84] E. A. Davis, N. F. Mott. Conduction in Non-Crystalline Systems V. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors. *Philos. Mag.*, 22(179):903–922, 1970.
- [85] J. Tauc, R. Grigorov, A. Vancu. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi*, 15(2):627–637, 1966.
-

- 
- [86] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia. Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures. *J. Phys. Chem. B*, 103(4):630–640, 1999.
- [87] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya. Blue Shift in Ultraviolet Absorption Spectra of Monodisperse  $\text{CeO}_{2-x}$  Nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 87(3):1318–1321, 2000.
- [88] J. Zdravkovic, B. Simovic, A. Golubovic, D. Poleti, I. Veljkovic, M. Scepanovic, G. Brankovic. Comparative Study of  $\text{CeO}_2$  Nanopowders Obtained by the Hydrothermal Method from Various Precursors. *Ceram. Int.*, 41(2):1970–1979, 2015.
- [89] Z. X. Zhang, L. N. Wang, M. Shao, Y. L. Guo, G. L. Chen, J. Z. Shao, G. Q. Zhang. Synthesis and Characterisation of  $\text{CeO}_2$  Nanoparticles and Rods. *Micro Nano Lett.*, 7(8):770–772, 2012.
- [90] E. K. Goharshadi, S. Samiee, P. Nancarrow. Fabrication of Cerium Oxide Nanoparticles: Characterization and Optical Properties. *J. Colloid Interface Sci.*, 356(2):473–480, 2011.
- [91] S. Grieshammer, T. Zacherle, M. Martin. Entropies of Defect Formation in Ceria from First Principles. *PCCP*, 15(38):15935–15942, 2013.
- [92] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi. Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia. *J. Phys. Chem. B*, 104(47):11110–11116, 2000.
- [93] P. Patsalas, S. Logothetidis, L. Sygellou, S. Kennou. Structure-Dependent Electronic Properties of Nanocrystalline Cerium Oxide Films. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 68(3):035104, 2003.
- [94] S. Turner, S. Lazar, B. Freitag, R. Egoavil, J. Verbeeck, S. Put, Y. Strauven, G. Van Tendeloo. High Resolution Mapping of Surface Reduction in Ceria Nanoparticles. *Nanoscale*, 3(8):3385–3390, 2011.
- [95] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, B. I. Lundqvist. Electronic, Bonding, and Optical Properties of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  from First Principles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 64(11), 2001.
- [96] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley. The One Phonon Raman-Spectrum in Microcrystalline Silicon. *Solid State Commun.*, 39(5):625–629, 1981.
- [97] K. Roodenko, I. A. Goldthorpe, P. C. McIntyre, Y. J. Chabal. Modified Phonon Confinement Model for Raman Spectroscopy of Nanostructured Materials. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 82(11), 2010.
- [98] S. Saitzek, J. F. Blach, S. Villain, J. R. Gavarri. Nanostructured Ceria: A Comparative Study from X-ray Diffraction, Raman Spectroscopy and BET Specific Surface Measurements. *Phys. Status Solidi A*, 205(7):1534–1539, 2008.
- [99] G. Dent W. E. Smith. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [100] M. Daniel, S. Lorient. Probing Reoxidation Sites by In Situ Raman Spectroscopy: Differences Between Reduced  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Pt/CeO}_2$ . *J. Raman Spectrosc.*, 43(9):1312–1319, 2012.
- [101] H. F. Wang, Y. Fu, J. X. Cheng. Experimental Observation and Theoretical Analysis of Raman Resonance-Enhanced Photodamage in Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, 24(3):544–552, 2007.
- [102] S. J. Tinnemans, M. H. F. Kox, M. W. Slettering, T. A. X. Nijhuis, T. Visser, B. M. Weckhuysen. Dealing with a Local Heating Effect When Measuring Catalytic Solids in a Reactor with Raman Spectroscopy. *PCCP*, 8(20):2413–2420, 2006.

- 
- [103] F. C. Meunier. The Design and Testing of Kinetically-Appropriate Operando Spectroscopic Cells for Investigating Heterogeneous Catalytic Reactions. *Chem. Soc. Rev.*, 39(12):4602–4614, 2010.
- [104] W. Kiefer, H. J. Bernstein. Rotating Raman Sample Technique for Colored Crystal Powders - Resonance Raman Effect in Solid  $\text{KMnO}_4$ . *Appl. Spectrosc.*, 25(6):609–613, 1971.
- [105] A. Müller, T. Weber. In Situ Raman Investigation of Hydrodesulfurization Catalysts. *Appl. Catal.*, 77(2):243–250, 1991.
- [106] Y. T. Chua, P. C. Stair. A Novel Fluidized Bed Technique for Measuring UV Raman Spectra of Catalysts and Adsorbates. *J. Catal.*, 196(1):66–72, 2000.
- [107] M. Guo, J. Q. Lu, Y. N. Wu, Y. J. Wang, M. F. Luo. UV and Visible Raman Studies of Oxygen Vacancies in Rare-Earth-Doped Ceria. *Langmuir*, 27(7):3872–3877, 2011.
- [108] I. Atribak, B. Azambre, A. B. Lopez, A. Garcia-Garcia. Effect of  $\text{NO}_x$  Adsorption/Desorption over Ceria-Zirconia Catalysts on the Catalytic Combustion of Model Soot. *Appl. Catal. B*, 92(1-2):126–137, 2009.
- [109] S. Agarwal, X. Zhu, E. J. M. Hensen, L. Lefferts, B. L. Mojet. Defect Chemistry of Ceria Nanorods. *J. Phys. Chem. C*, 118(8):4131–4142, 2014.
- [110] Z. Say, E. I. Vovk, V. I. Bukhtiyarov, E. Ozensoy. Enhanced Sulfur Tolerance of Ceria-Promoted  $\text{NO}_x$  Storage Reduction (NSR) Catalysts: Sulfur Uptake, Thermal Regeneration and Reduction with  $\text{H}_2(\text{g})$ . *Top. Catal.*, 56(11):950–957, 2013.
- [111] S. Kuba, H. Knozinger. Time-Resolved In Situ Raman Spectroscopy of Working Catalysts: Sulfated and Tungstated Zirconia. *J. Raman Spectrosc.*, 33(5):325–332, 2002.
- [112] D. N. Waters. Raman-Spectroscopy of Powders - Effects of Light-Absorption and Scattering. *Spectrochim. Acta A*, 50(11):1833–1840, 1994.
- [113] B. Schrader, G. Bergmann. Die Intensität des Ramanspektrums polykristalliner Substanzen. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 225(2):230–247, 1967.
- [114] Z. L. Wu, C. Zhang, P. C. Stair. Influence of Absorption on Quantitative Analysis in Raman Spectroscopy. *Catal. Today*, 113(1-2):40–47, 2006.
- [115] Y. Lee, G. H. He, A. J. Akey, R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, I. P. Herman. Raman Analysis of Mode Softening in Nanoparticle  $\text{CeO}_{2-\delta}$  and  $\text{Au-CeO}_{2-\delta}$  During CO Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(33):12952–12955, 2011.
- [116] S. D. Pandey, J. Singh, K. Samanta, N. D. Sharma, A. K. Bandyopadhyay. Temperature Dependent Variations of Phonon Interactions in Nanocrystalline Cerium Oxide. *J. Nanomater.*, pages 1–6, 2015.
- [117] S. Askaric, Z. Dohcevic-Mitrovic, A. Kremenovic, N. Lazarevic, V. Kahlenberg, Z. V. Popovic. Oxygen Vacancy-induced Microstructural Changes of Annealed  $\text{CeO}_{2-x}$  Nanocrystals. *J. Raman Spectrosc.*, 43(1):76–81, 2012.
- [118] M. S. Anwar, S. Kumar, F. Ahmed, N. Arshi, Y. J. Seo, C. G. Lee, B. H. Koo. Study of Nanocrystalline Ceria Thin Films Deposited by E-Beam Technique. *Curr. Appl. Phys.*, 11(1):S301–S304, 2011.
- [119] M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl. Raman Spectroscopy of Molybdenum Oxides - Part I. Structural Characterization of Oxygen Defects in  $\text{MoO}_{3-x}$  by DR UV/VIS, Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction. *PCCP*, 4(5):812–821, 2002.

- 
- [120] X. D. Jiang, Y. P. Zhang, J. Jiang, Y. S. Rong, Y. C. Wang, Y. C. Wu, C. X. Pan. Characterization of Oxygen Vacancy Associates within Hydrogenated TiO<sub>2</sub>: A Positron Annihilation Study. *J. Phys. Chem. C*, 116(42):22619–22624, 2012.
- [121] X. B. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, S. S. Mao. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science*, 331(6018):746–750, 2011.
- [122] P. Chetri, A. Choudhury. Investigation of Optical Properties of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Physica E*, 47:257–263, 2013.
- [123] D. A. Popescu, J. M. Herrmann, A. Ensueque, F. Bozon-Verduraz. Nanosized Tin Dioxide: Spectroscopic (UV-VIS, NIR, EPR) and Electrical Conductivity Studies. *PCCP*, 3(12):2522–2530, 2001.
- [124] P. Kubelka. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, 38(5):448–457, 1948.
- [125] A. Filtschew, C. Hess. Interpretation of Raman Spectra of Oxide Materials: The Relevance of Absorption Effects. *J. Phys. Chem. C*, 121(35):19280–19287, 2017.
- [126] N. Sergent, M. Epifani, T. Pagnier. In Situ Raman Spectroscopy Study of NO<sub>2</sub> Adsorption onto Nanocrystalline Tin(IV) Oxide. *J. Raman Spectrosc.*, 37(11):1272–1277, 2006.
- [127] I. A. Degen, G. A. Newman. Raman-Spectra of Inorganic-Ions. *Spectrochim. Acta, Part A*, 49(5-6):859–887, 1993.
- [128] K. I. Hadjiivanov. Identification of Neutral and Charged N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Surface Species by IR Spectroscopy. *Cat. Rev. - Sci. Eng.*, 42(1-2):71–144, 2000.
- [129] I. H. Campbell, P. M. Fauchet. The Effects of Microcrystal Size and Shape on the One Phonon Raman-Spectra of Crystalline Semiconductors. *Solid State Commun.*, 58(10):739–741, 1986.
- [130] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto. Sintering Inhibition Mechanism of Platinum Supported on Ceria-Based Oxide and Pt-Oxide-Support Interaction. *J. Catal.*, 242(1):103–109, 2006.
- [131] Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Ikeda, N. Takagi, T. Tanabe, N. Hara, G. Guiler, S. Pascarelli, M. A. Newton, O. Kuno, H. Y. Jiang, H. Shinjoh, S. Matsumoto. In Situ Redispersion of Platinum Autoexhaust Catalysts: An On-Line Approach to Increasing Catalyst Lifetimes? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(48):9303–9306, 2008.
- [132] W. Y. Lin, A. A. Herzing, C. J. Kiely, I. E. Wachs. Probing Metal-Support Interactions Under Oxidizing and Reducing Conditions: In Situ Raman and Infrared Spectroscopic and Scanning Transmission Electron Microscopic-X-ray Energy-Dispersive Spectroscopic Investigation of Supported Platinum Catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 112(15):5942–5951, 2008.
- [133] B. Wang, D. A. Weng, X. D. Wu, J. Fan. Influence of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Redox Treatments at Different Temperatures on Pd-CeO<sub>2</sub> Catalyst: Structure and Oxygen Storage Capacity. *Catal. Today*, 153(3-4):111–117, 2010.
- [134] S. S. Mulla, N. Chen, L. Cumaranatunge, G. E. Blau, D. Y. Zemlyanov, W. N. Delgass, W. S. Epling, F. H. Ribeiro. Reaction of NO and O<sub>2</sub> to NO<sub>2</sub> on Pt: Kinetics and Catalyst Deactivation. *J. Catal.*, 241(2):389–399, 2006.
- [135] C. P. Hwang, C. T. Yeh. Platinum-Oxide Species Formed by Oxidation of Platinum Crystallites Supported on Alumina. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 112(2):295–302, 1996.
- [136] K. Hauff, U. Tuttlies, G. Eigenberger, U. Nieken. Platinum Oxide Formation and Reduction During NO Oxidation on a Diesel Oxidation Catalyst - Experimental Results. *Appl. Catal. B*, 123:107–116, 2012.

- 
- [137] G. N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G. P. Petrova, N. Tsud, T. Skala, A. Bruix, F. Illas, K. C. Prince, V. Matolin, K. M. Neyman, J. Libuda. Support Nanostructure Boosts Oxygen Transfer to Catalytically Active Platinum Nanoparticles. *Nat. Mater.*, 10(4):310–315, 2011.
- [138] M. Hatanaka, N. Takahashi, N. Takahashi, T. Tanabe, Y. Nagai, A. Suda, H. Shinjoh. Reversible Changes in the Pt Oxidation State and Nanostructure on a Ceria-Based Supported Pt. *J. Catal.*, 266(2):182–190, 2009.
- [139] A. M. Gänzler, M. Casapu, P. Vernoux, S. Loridant, F. J. C. S. Aires, T. Epicier, B. Betz, R. Hoyer, J. D. Grunwaldt. Tuning the Structure of Platinum Particles on Ceria In Situ for Enhancing the Catalytic Performance of Exhaust Gas Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56(42):13078–13082, 2017.
- [140] X. Y. Chen, Y. S. Cheng, C. Y. Seo, J. W. Schwank, R. W. McCabe. Aging, Re-Dispersion, and Catalytic Oxidation Characteristics of Model Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Automotive Three-Way Catalysts. *Appl. Catal. B*, 163:499–509, 2015.
- [141] R. J. Farrauto, J. K. Lampert, M. C. Hobson, E. M. Waterman. Thermal-Decomposition and Reforming of PdO Catalysts - Support Effects. *Appl. Catal. B*, 6(3):263–270, 1995.
- [142] A. B. Gaspar, L. C. Dieguez. Dispersion Stability and Methylcyclopentane Hydrogenolysis in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Appl. Catal. A*, 201(2):241–251, 2000.
- [143] A. V. Vorontsov, E. N. Savinov, J. Zhensheng. Influence of the Form of Photodeposited Platinum on Titania Upon Its Photocatalytic Activity in CO and Acetone Oxidation. *J. Photochem. Photobiol. A*, 125(1):113–117, 1999.
- [144] Y. Hu, X. Song, S. M. Jiang, C. H. Wei. Enhanced Photocatalytic Activity of Pt-Doped TiO<sub>2</sub> for NO<sub>x</sub> Oxidation Both Under UV and Visible Light Irradiation: A Synergistic Effect of Lattice Pt<sup>4+</sup> and Surface PtO. *Chem. Eng. J.*, 274:102–112, 2015.
- [145] A. A. Vedyagin, A. M. Volodin, V. O. Stoyanovskii, R. M. Kenzhin, E. M. Slavinskaya, I. V. Mishakov, P. E. Plyusnin, Y. V. Shubin. Stabilization of Active Sites in Alloyed Pd-Rh Catalysts on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Support. *Catal. Today*, 238:80–86, 2014.
- [146] N. Maeda, A. Urakawa, A. Baiker. Support Effects and Chemical Gradients along the Catalyst Bed in NO<sub>x</sub> Storage-Reduction Studied by Space- and Time-Resolved In Situ DRIFTS. *J. Phys. Chem. C*, 113(38):16724–16735, 2009.
- [147] M. O. Symalla, A. Drochner, H. Vogel, S. Philipp, U. Gobel, W. Muller. IR-Study of Formation of Nitrite and Nitrate During NO<sub>x</sub>-Adsorption on NSR-Catalysts-Compounds CeO<sub>2</sub> and BaO/CeO<sub>2</sub>. *Top. Catal.*, 42-43(1-4):199–202, 2007.
- [148] Z. Say, E. I. Vovk, V. I. Bukhtiyarov, E. Ozensoy. Influence of Ceria on the NO<sub>x</sub> Reduction Performance of NO<sub>x</sub> Storage Reduction Catalysts. *Appl. Catal. B*, 142:89–100, 2013.
- [149] A. Urakawa, N. Maeda, A. Baiker. Space- and Time-Resolved Combined DRIFT and Raman Spectroscopy: Monitoring Dynamic Surface and Bulk Processes during NO<sub>x</sub> Storage Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(48):9256–9259, 2008.
- [150] L. Kylhammar, P. A. Carlsson, H. H. Ingelsten, H. Gronbeck, M. Skoglundh, M. Regenerable Ceria-Based SO<sub>x</sub> Traps for Sulfur Removal in Lean Exhausts. *Appl. Catal. B*, 84(1-2):268–276, 2008.
- [151] B. Levasseur, A. M. Ebrahim, T. J. Bandosz. Role of Zr<sup>4+</sup> Cations in NO<sub>2</sub> Adsorption on Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Mixed Oxides at Ambient Conditions. *Langmuir*, 27(15):9379–9386, 2011.
-

- 
- [152] A. Martinez-Arias, J. Soria, J. C. Conesa, X. L. Seoane, A. Arcoya, R. Cataluna. NO Reaction at Surface Oxygen Vacancies Generated in Cerium Oxide. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91(11):1679–1687, 1995.
- [153] M. Nolan, S. C. Parker, G. W. Watson. Reduction of NO<sub>2</sub> on Ceria Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 110(5):2256–2262, 2006.
- [154] G. C. Allen, M. B. Wood, J. M. Dyke. Spectroscopic Properties of Some Mixed-Valence Transitional Metal Chalcogenides. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35(7):2311–2318, 1973.
- [155] A. Bensalem, J. C. Muller, F. Bozonverduraz. From Bulk CeO<sub>2</sub> to Supported Cerium Oxygen Clusters - a Diffuse Reflectance Approach. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88(1):153–154, 1992.
- [156] M. Molinari, S. C. Parker, D. C. Sayle, M. S. Islam. Water Adsorption and Its Effect on the Stability of Low Index Stoichiometric and Reduced Surfaces of Ceria. *J. Phys. Chem. C*, 116(12):7073–7082, 2012.
- [157] M. Nolan, J. E. Fearon, G. W. Watson, G. W. Oxygen Vacancy Formation and Migration in Ceria. *Solid State Ionics*, 177(35-36):3069–3074, 2006.
- [158] M. Nolan. Hybrid Density Functional Theory Description of Oxygen Vacancies in the CeO<sub>2</sub> (110) and (100) Surfaces. *Chem. Phys. Lett.*, 499(1-3):126–130, 2010.
- [159] X. Auvray, L. Olsson. Stability and Activity of Pd-, Pt- and Pd-Pt Catalysts Supported on Alumina for NO Oxidation. *Appl. Catal. B*, 168:342–352, 2015.
- [160] J. Despres, M. Elsener, M. Koebel, O. Krocher, B. Schnyder, A. Wokaun. Catalytic Oxidation of Nitrogen Monoxide over Pt/SiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B*, 50(2):73–82, 2004.
- [161] M. S. Brogan, T. J. Dines, J. A. Cairns. Raman-Spectroscopic Study of the Pt-CeO<sub>2</sub> Interaction in the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalyst. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90(10):1461–1466, 1994.
- [162] A. Arvajova, P. Koei. Impact of PtO<sub>x</sub> Formation in Diesel Oxidation Catalyst on NO<sub>2</sub> Yield During Driving Cycles. *Chem. Eng. Sci.*, 158:181–187, 2017.
- [163] J. Lee, Y. Ryou, X. Chan, T. J. Kim, D. H. Kim. How Pt Interacts with CeO<sub>2</sub> Under the Reducing and Oxidizing Environments at Elevated Temperature: The Origin of Improved Thermal Stability of Pt/CeO<sub>2</sub> Compared to CeO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C*, 120(45):25870–25879, 2016.
- [164] G. W. Graham, W. H. Weber, J. R. McBride, C. R. Peters. Raman Investigation of Simple and Complex Oxides of Platinum. *J. Raman Spectrosc.*, 22(1):1–9, 1991.
- [165] F. R. Negreiros, S. Fabris. Role of Cluster Morphology in the Dynamics and Reactivity of Subnanometer Pt Clusters Supported on Ceria Surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 118(36):21014–21020, 2014.
- [166] A. Bruix, A. Migani, G. N. Vayssilov, K. M. Neyman, J. Libuda, F. Illas. Effects of Deposited Pt Particles on the Reducibility of CeO<sub>2</sub>(111). *PCCP*, 13(23):11384–11392, 2011.
- [167] A. Bruix, Y. Lykhach, I. Matolínová, A. Neitzel, T. Skála, N. Tsud, M. Vorokhta, V. Stesovych, K. Sevcíková, J. Mysliveček, R. Fiala, M. Vaclavu, K. C. Prince, S. Bruyère, V. Potin, F. Illas, V. Matolín, J. Libuda, K. M. Neyman. Maximum Noble-Metal Efficiency in Catalytic Materials: Atomically Dispersed Surface Platinum. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53(39):10525–10530, 2014.
- [168] C. Li, Y. Z. Song, Y. X. Chen, Q. Xin, X. W. Han, W. Z. Li. Spectroscopic Studies of Oxygen Spillover on Pt/CeO<sub>2</sub> Catalyst. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 112:439–446, 1997.
-

- 
- [169] M. Y. Smirnov, G. W. Graham. Pd Oxidation Under UHV in a Model Pd/Ceria-Zirconia Catalyst. Catal. Lett., 72(1-2):39–44, 2001.
- [170] G. Le Bourdon, F. Adar, M. Moreau, S. Morel, J. Reffner, A. S. Mamede, C. Dujardin, E. Payen. In Situ Characterization by Raman and IR Vibrational Spectroscopies on a Single Instrument: DeNO<sub>x</sub> Reaction Over a Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. PCCP, 5(20):4441–4444, 2003.
- [171] S. Philipp. Untersuchungen zur NO<sub>x</sub>-Einspeicherung an Ceroxid mittels IR-Spektroskopie in diffuser Reflexion. Thesis, 2007.
- [172] M. O. Symalla. Über den Mechanismus und die Kinetik der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung an NSR-Katalysator-Komponenten. Thesis, 2009.

## A Anhang

### A.1 Zusätzliche Abbildungen

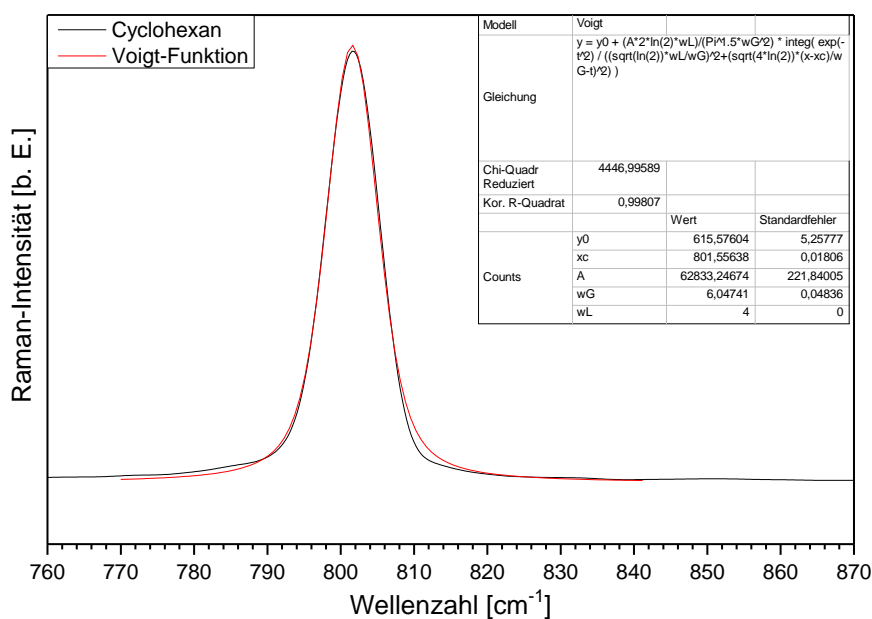


Abbildung A 1: Ausschnitt des Cyclohexan-Raman-Spektrums. Das Signal bei  $801,6 \text{ cm}^{-1}$  wurde mit Hilfe einer Voigt-Funktion angepasst, um die instrumentelle Linienverbreiterung zu bestimmen.

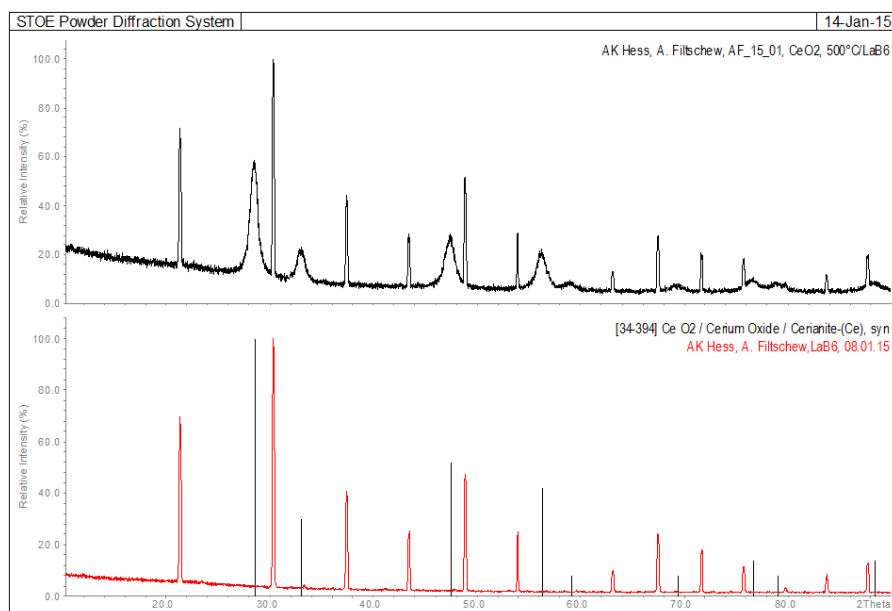
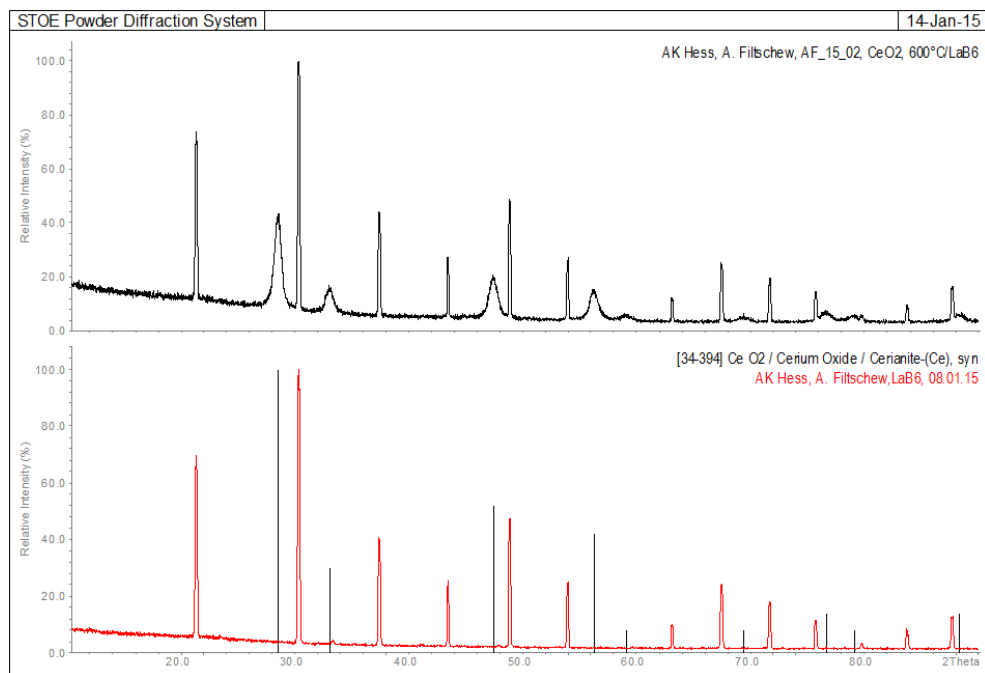
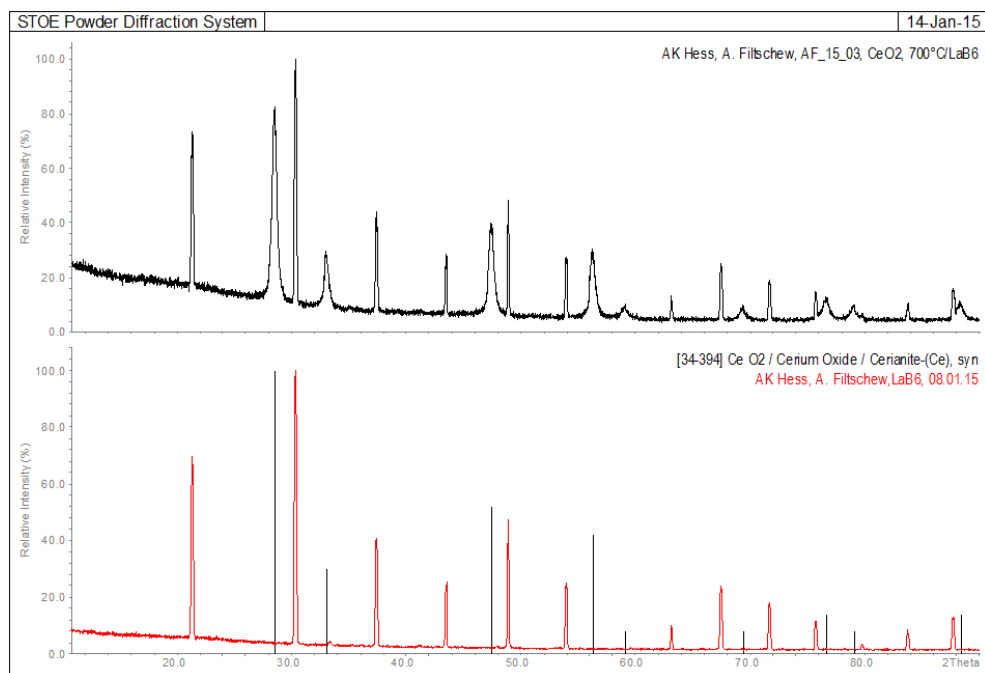


Abbildung A 2: Röntgendiffraktogramm der Ceroxid-Probe AF500C. Zu der Probe wurde eine  $\text{LaB}_6$  Standardprobe beige-mischt, um die instrumentelle Reflexverbreiterung zu bestimmen.

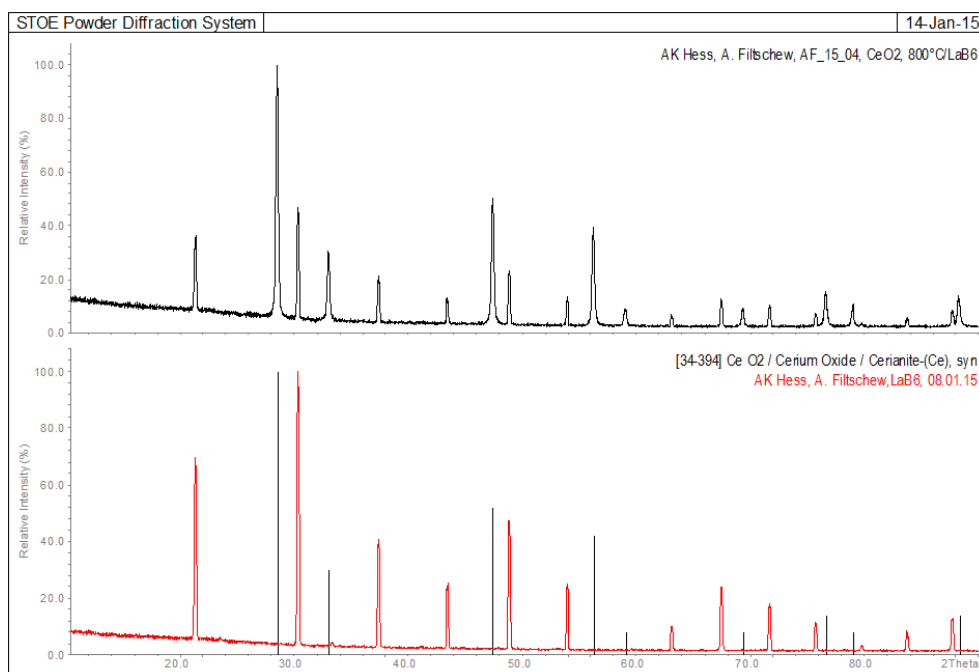




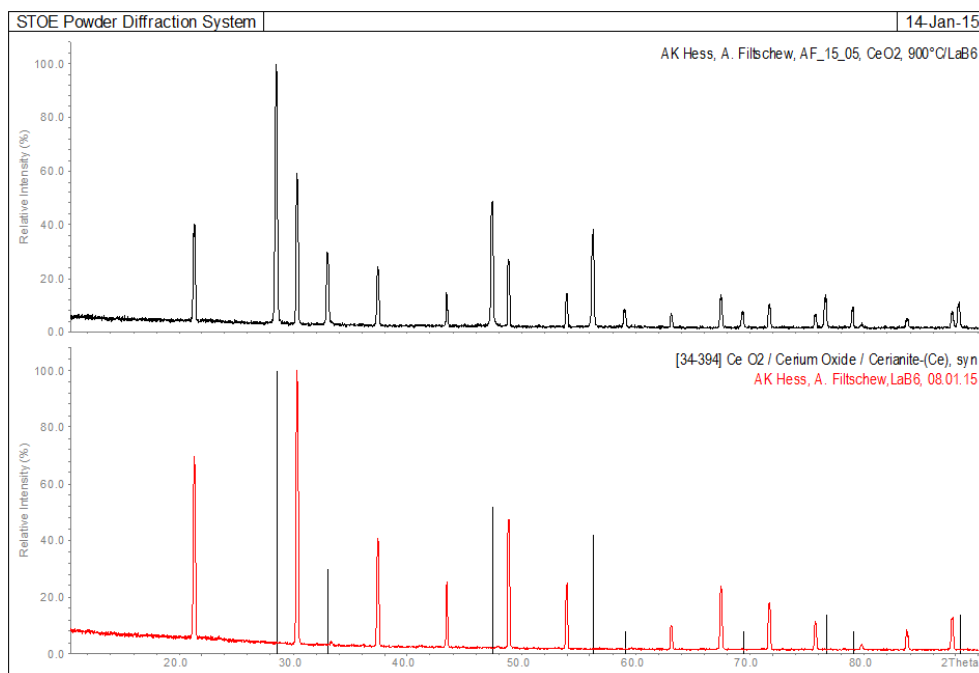
**Abbildung A 3:** Röntgendiffraktogramm der Ceroxid-Probe AF600C. Zu der Probe wurde eine LaB<sub>6</sub> Standardprobe beige- mischt, um die instrumentelle Reflexverbreiterung zu bestimmen.



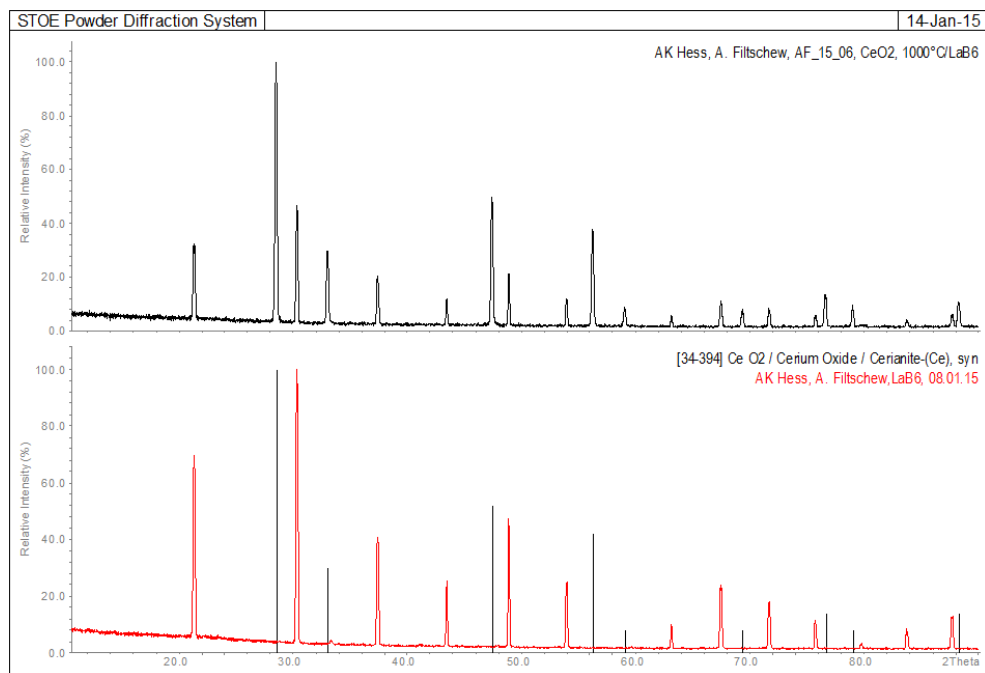
**Abbildung A 4:** Röntgendiffraktogramm der Ceroxid-Probe AF700C. Zu der Probe wurde eine LaB<sub>6</sub> Standardprobe beige- mischt, um die instrumentelle Reflexverbreiterung zu bestimmen.



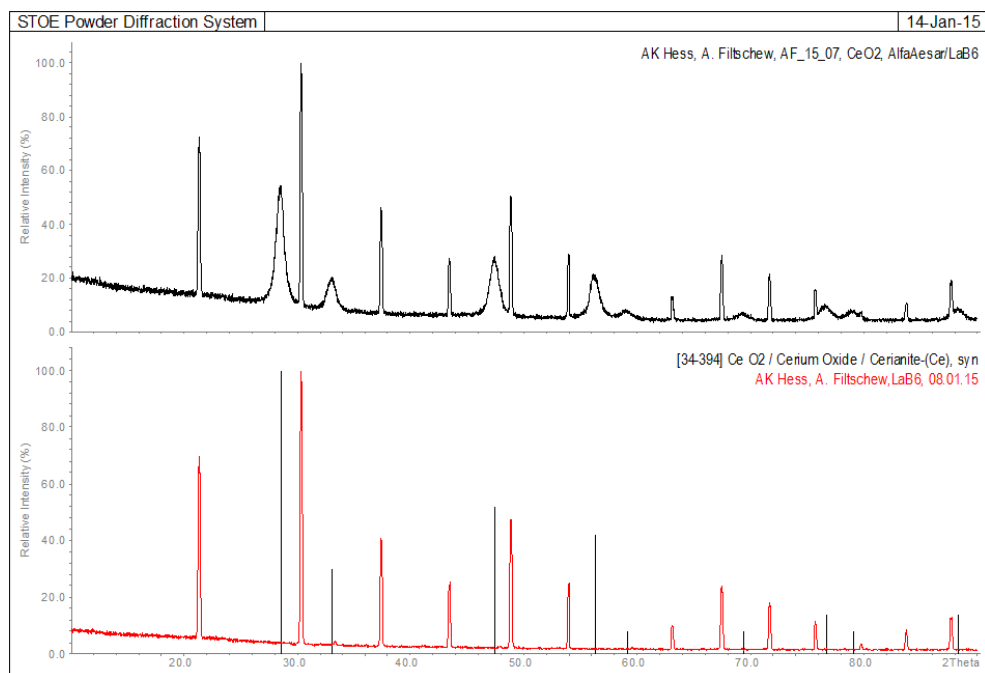
**Abbildung A 5:** Röntgendiffraktogramm der Ceroxid-Probe AF800C. Zu der Probe wurde eine LaB<sub>6</sub> Standardprobe beige-mischt, um die instrumentelle Reflexverbreiterung zu bestimmen.



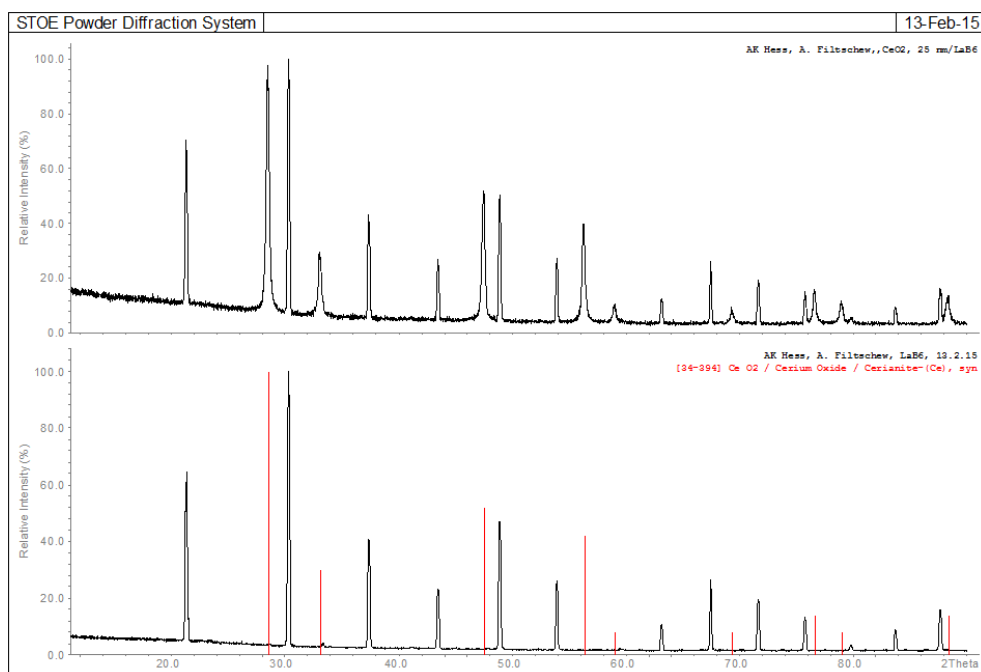
**Abbildung A 6:** Röntgendiffraktogramm der Ceroxid-Probe AF900C. Zu der Probe wurde eine LaB<sub>6</sub> Standardprobe beige-mischt, um die instrumentelle Reflexverbreiterung zu bestimmen.



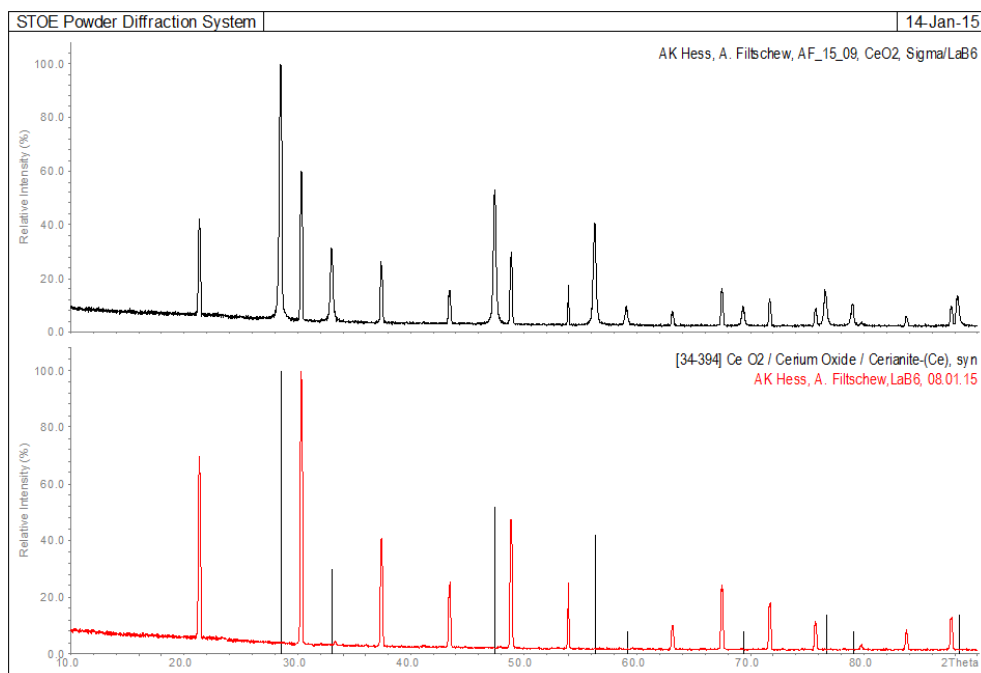
**Abbildung A 7:** Röntgendiffraktogramm der Ceroxid-Probe AF1000C. Zu der Probe wurde eine LaB<sub>6</sub> Standardprobe beigemischt, um die instrumentelle Reflexverbreiterung zu bestimmen.



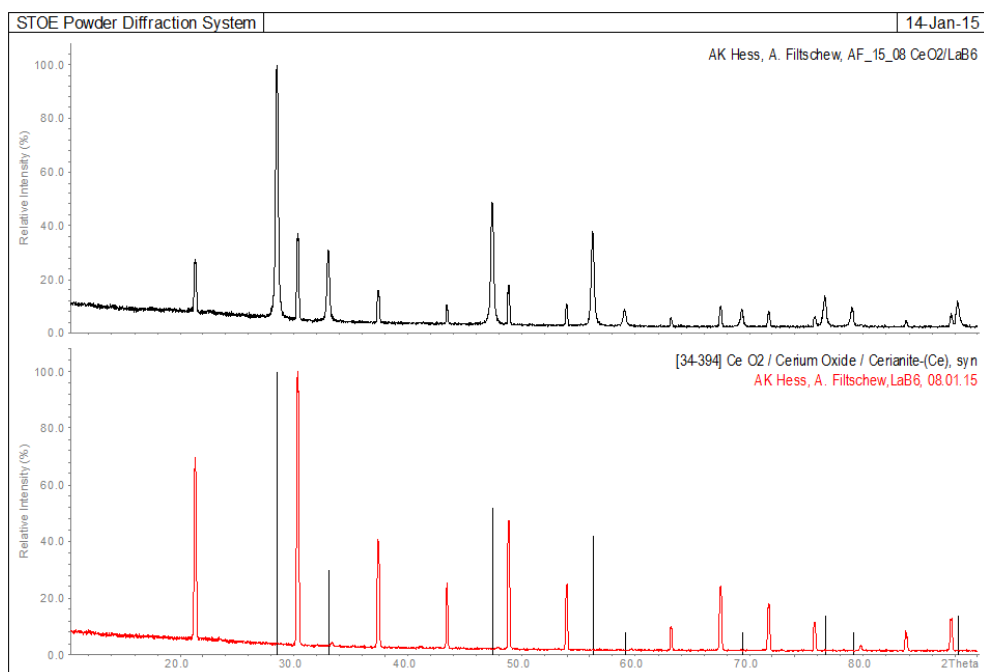
**Abbildung A 8:** Röntgendiffraktogramm der Ceroxid-Probe AA 99,5%. Zu der Probe wurde eine LaB<sub>6</sub> Standardprobe beigemischt, um die instrumentelle Reflexverbreiterung zu bestimmen.



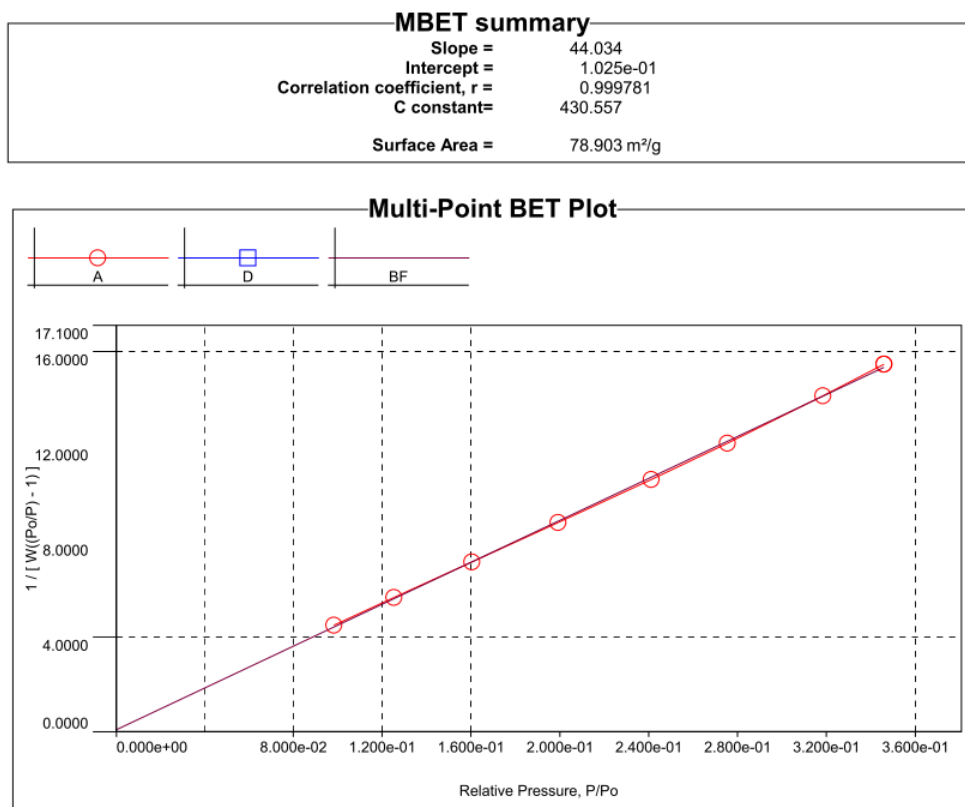
**Abbildung A 9:** Röntgendiffraktogramm der Ceroxid-Probe SA  $\leq 25$  nm. Zu der Probe wurde eine LaB<sub>6</sub> Standardprobe beigemischt, um die instrumentelle Reflexverbreiterung zu bestimmen.



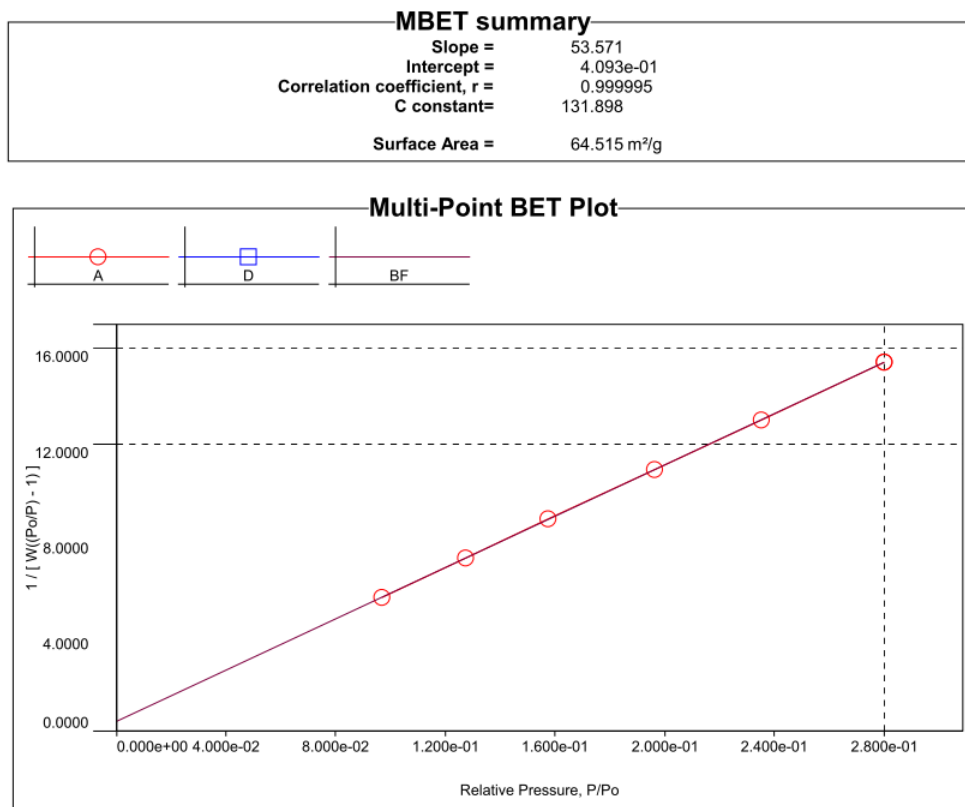
**Abbildung A 10:** Röntgendiffraktogramm der Ceroxid-Probe SA 99,995%. Zu der Probe wurde eine LaB<sub>6</sub> Standardprobe beigemischt, um die instrumentelle Reflexverbreiterung zu bestimmen.



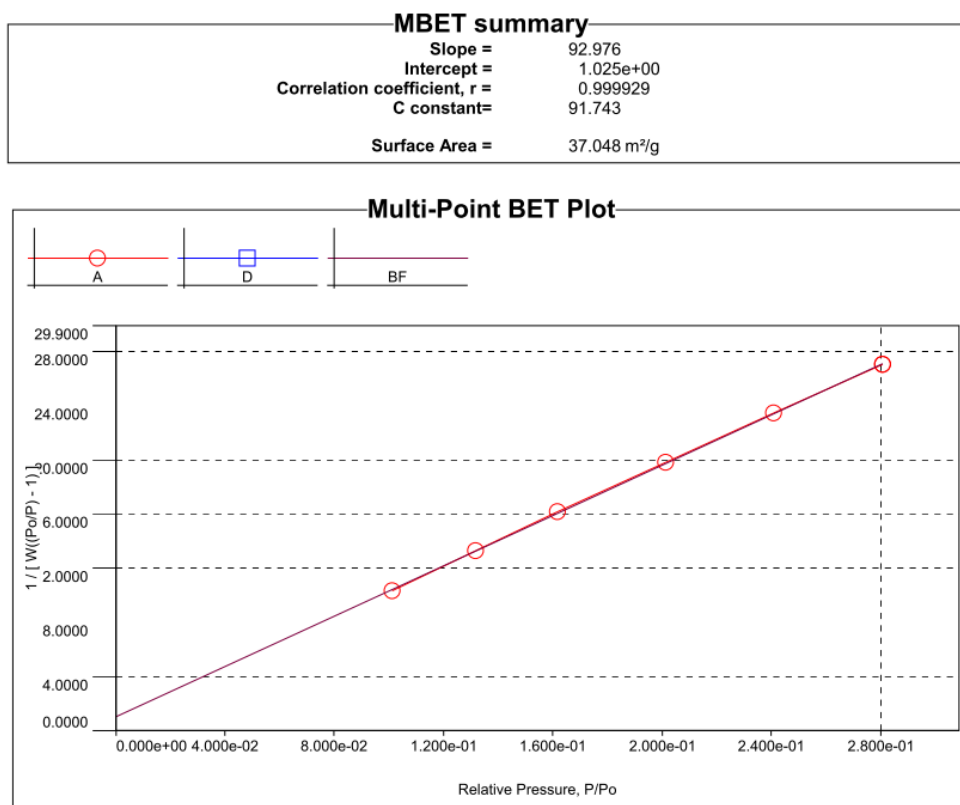
**Abbildung A 11:** Röntgendiffraktogramm der Ceroxid-Probe Fluka. Zu der Probe wurde eine LaB<sub>6</sub> Standardprobe beige-mischt, um die instrumentelle Reflexverbreiterung zu bestimmen.



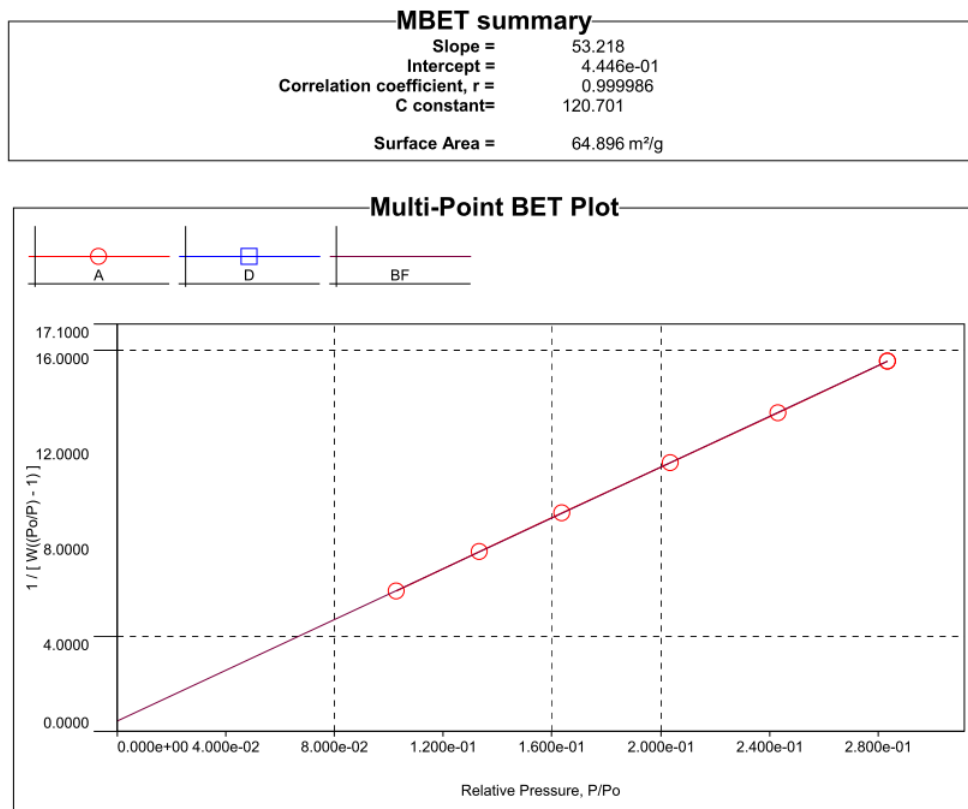
**Abbildung A 12:** Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Probe AF500C mittels des BET-Modells.



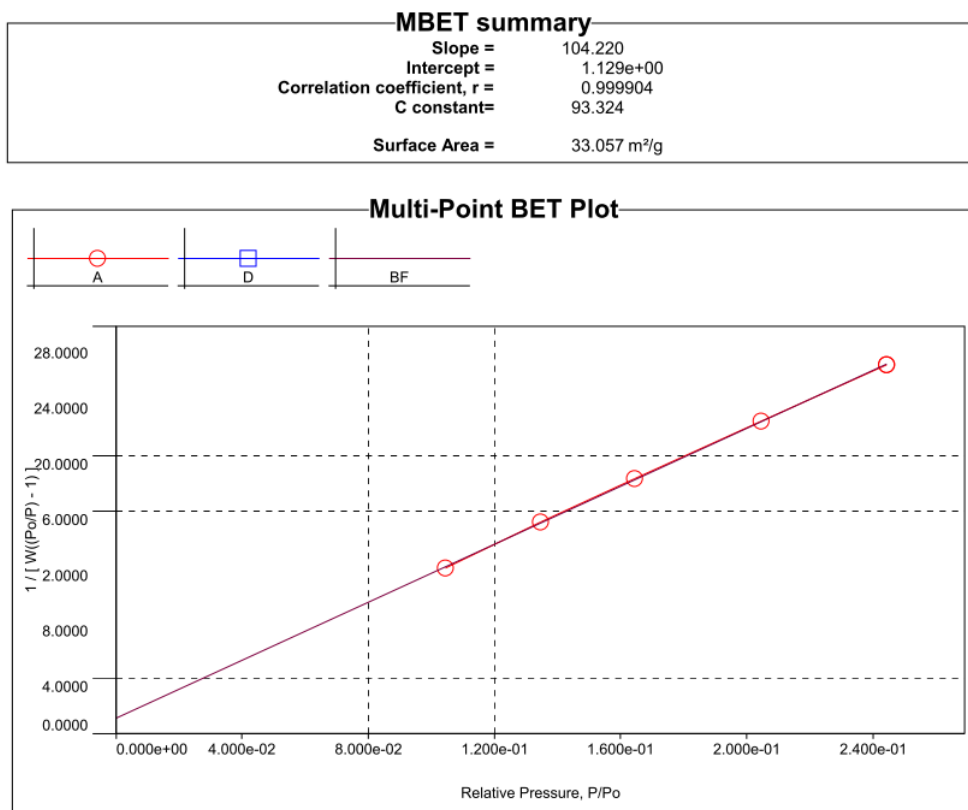
**Abbildung A 13:** Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Probe AF600C mittels des BET-Modells.



**Abbildung A 14:** Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Probe AF700C mittels des BET-Modells.



**Abbildung A 15:** Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Probe AA 99,5% mittels des BET-Modells.



**Abbildung A 16:** Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Probe SA ≤25 nm mittels des BET-Modells.

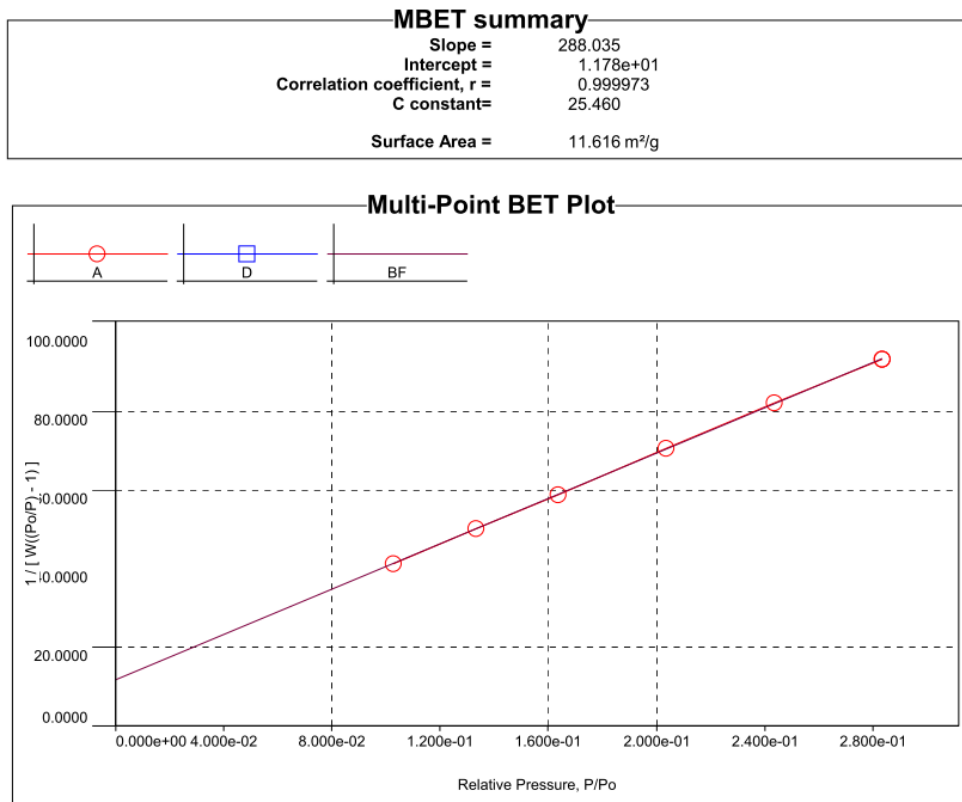


Abbildung A 17: Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Probe SA 99,995% mittels des BET-Modells.

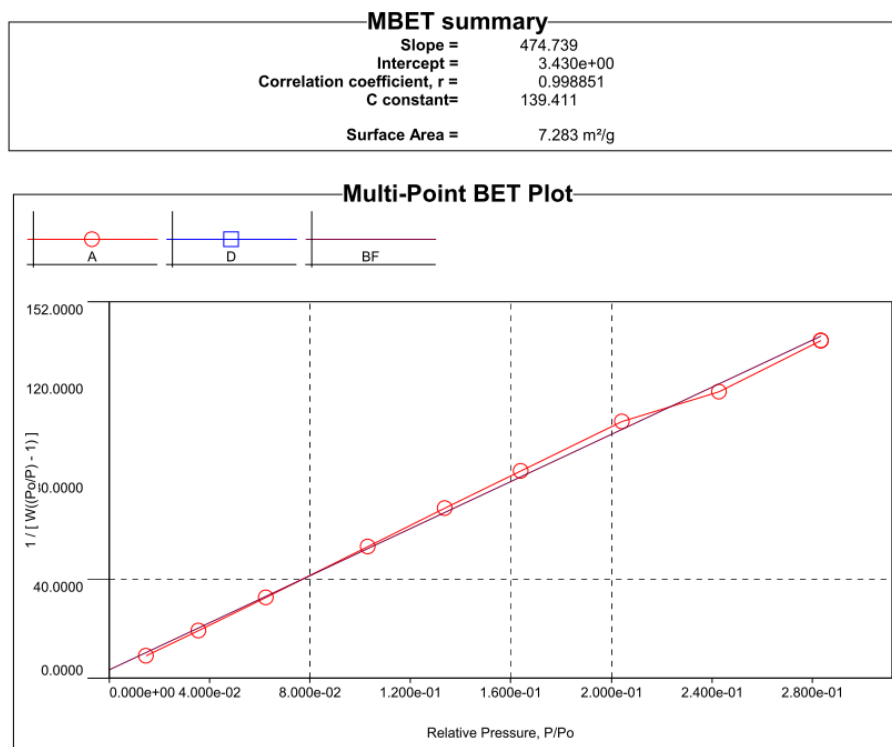
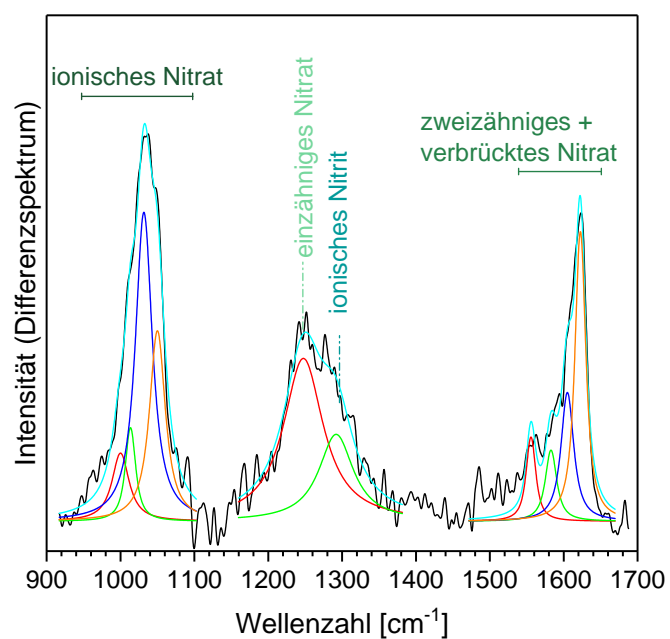
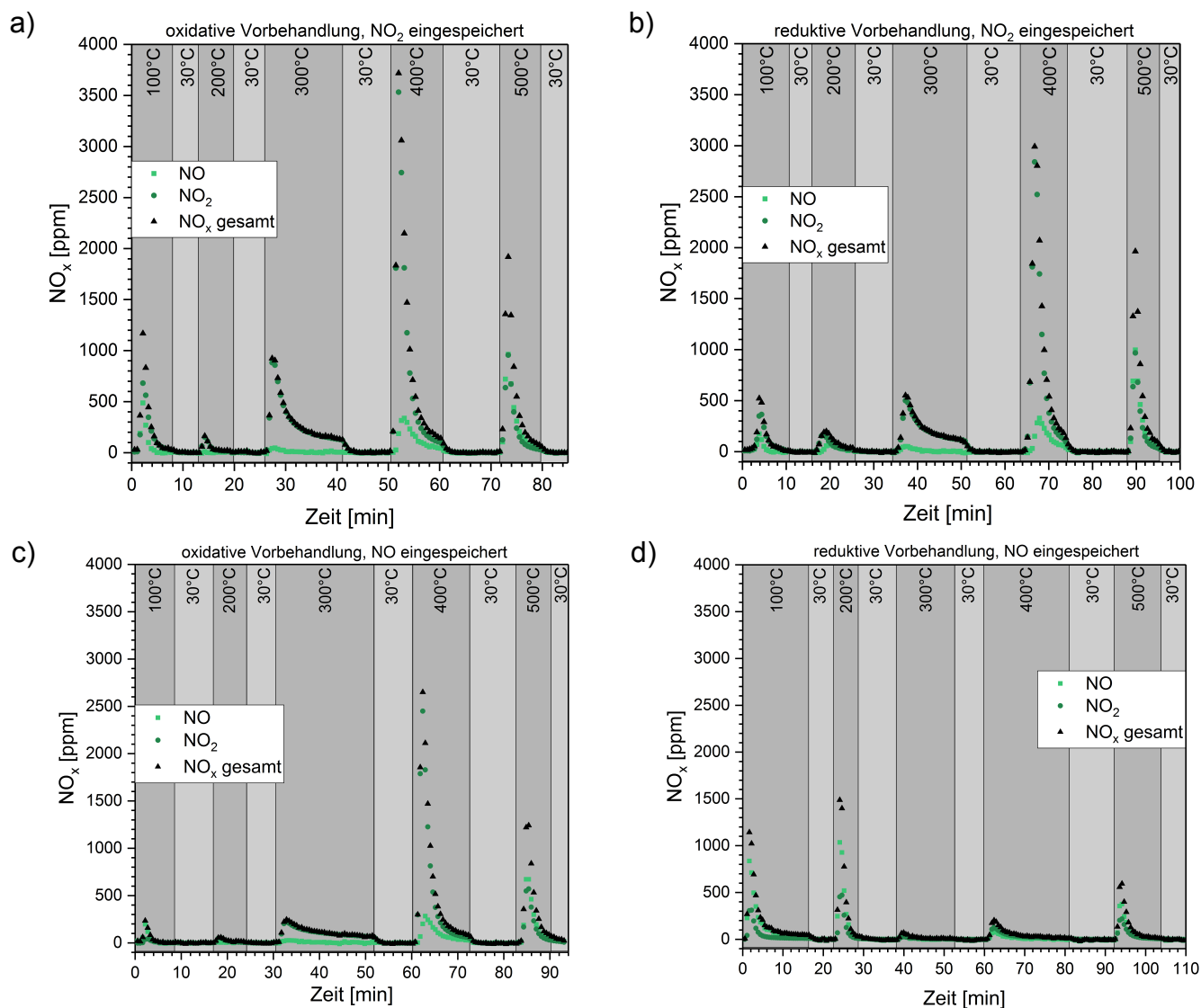


Abbildung A 18: Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Probe Fluka mittels des BET-Modells.

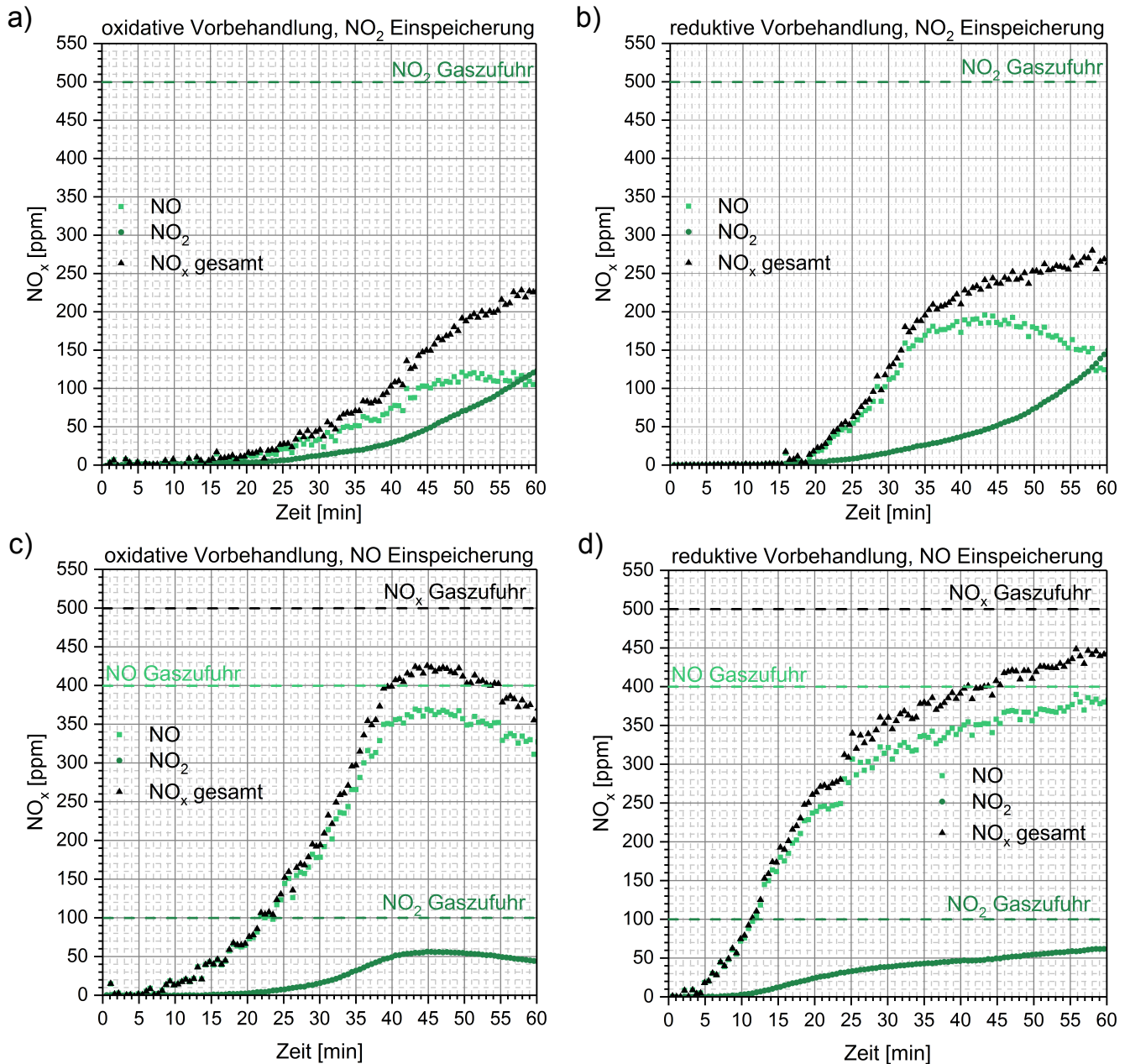




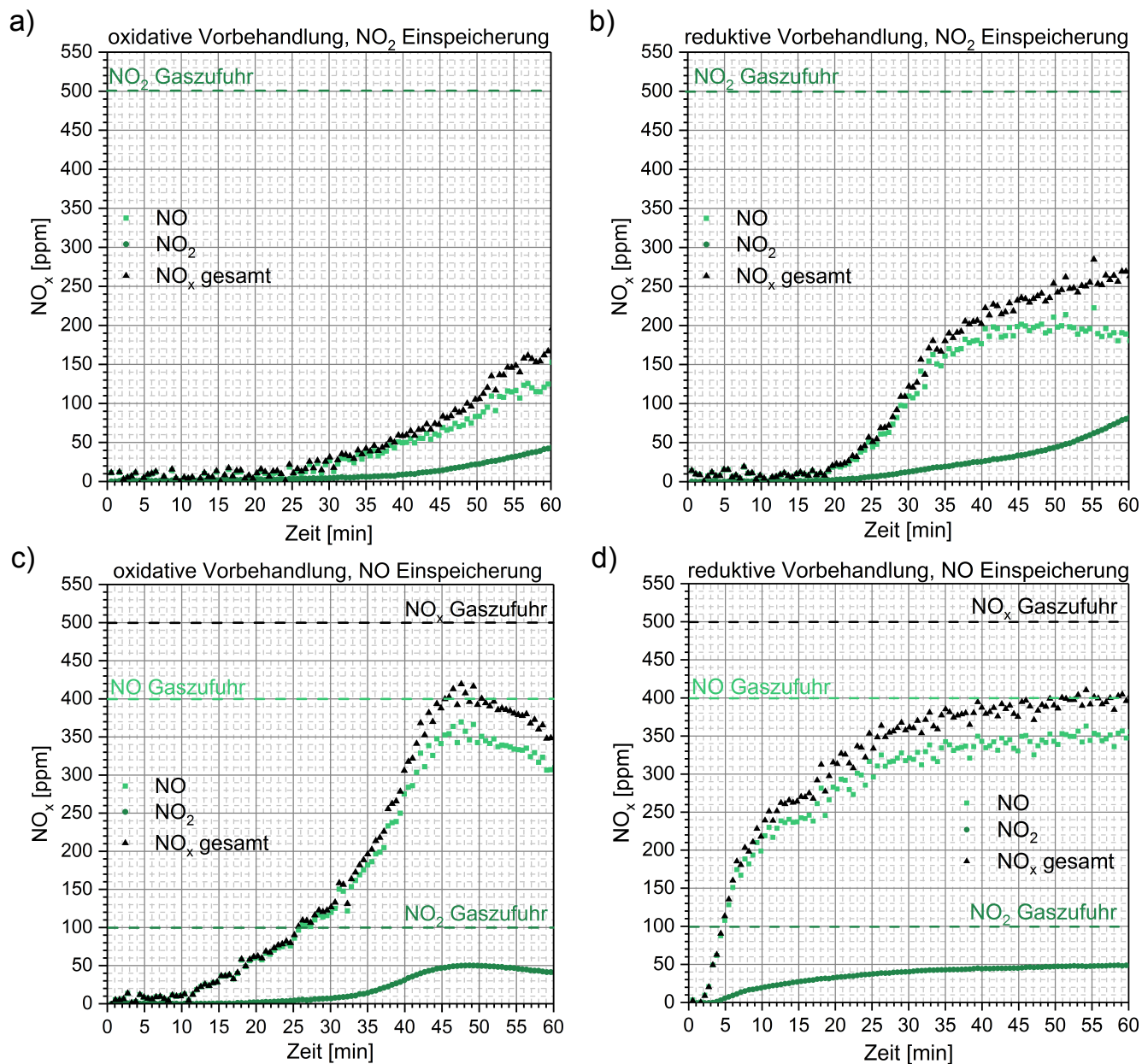
**Abbildung A 19:** Anpassung der gemessenen Signale des ionischen, einzähnigen, zweizähnigen und verbrückten Nitrats sowie des ionischen Nitrits mittels der Methode der kleinsten Quadrate und unter Verwendung eines Voigt-Profiles. Die Differenzspektren wurden über eine Subtraktion des normierten Raman-Spektrums des vorbehandelten Ceroxids von den Raman-Spektren während der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung erhalten.



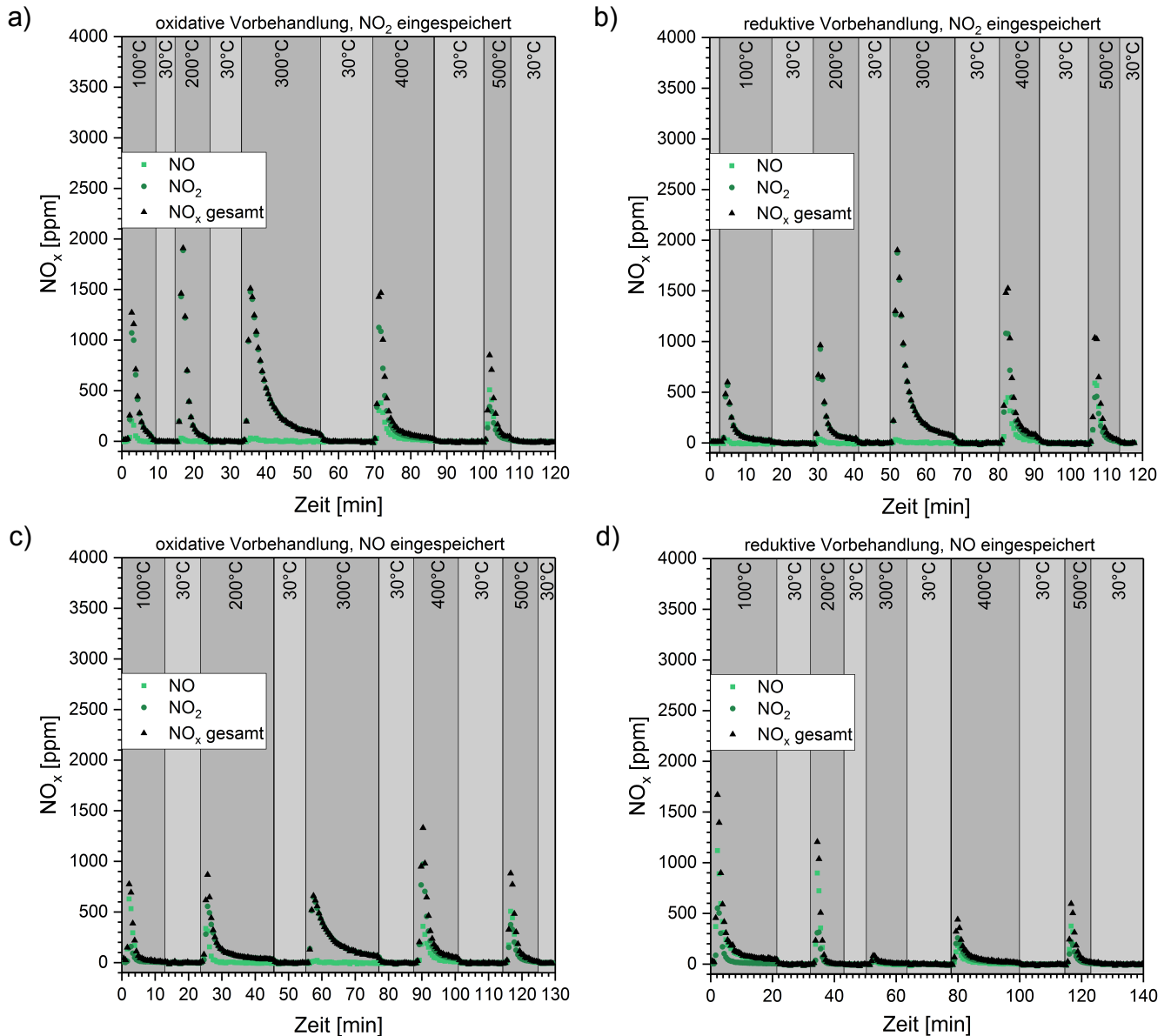
**Abbildung A 20:** Mittels FT-IR-Gasphasenanalyse gemessene NO- (hellgrün), NO<sub>2</sub>- (grün) und NO<sub>x</sub>-Konzentration (schwarz) während der NO<sub>x</sub>-Desorptionsexperimente der CeO<sub>2</sub>-Proben. a) NO<sub>x</sub>-Desorption nach oxidativer Vorbehandlung und 60 Minuten NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. b) NO<sub>x</sub>-Desorption nach reduktiver Vorbehandlung und 60 Minuten NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. c) NO<sub>x</sub>-Desorption nach oxidativer Vorbehandlung und 60 Minuten NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. d) NO<sub>x</sub>-Desorption nach reduktiver Vorbehandlung und 60 Minuten NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C.



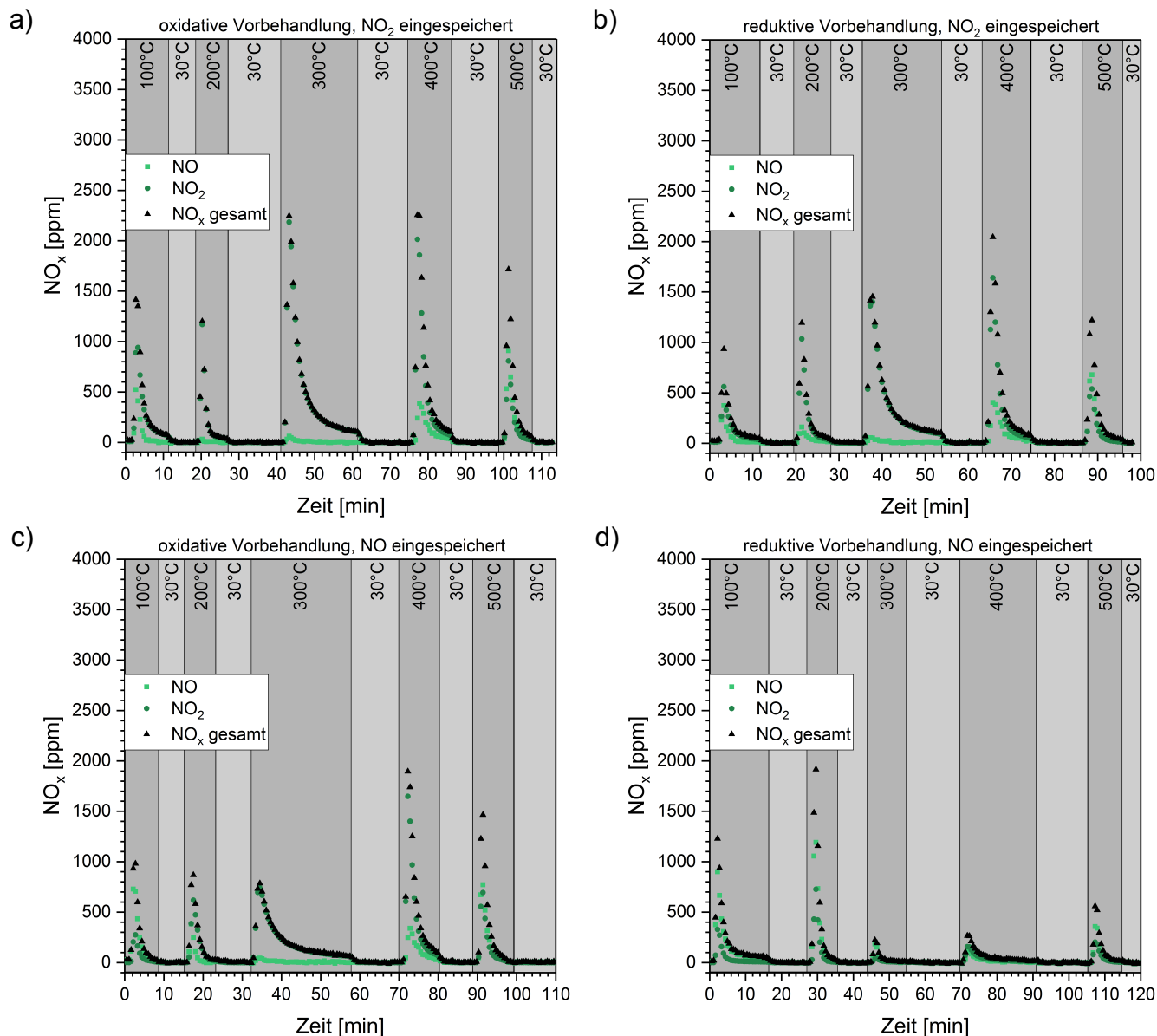
**Abbildung A 21:** Mittels FT-IR-Gasphasenanalyse gemessene NO- (hellgrün), NO<sub>2</sub>- (grün) und NO<sub>x</sub>-Konzentration (schwarz) während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in die 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub>-Probe. a) NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C nach oxidativer Vorbehandlung. b) NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C nach reduktiver Vorbehandlung. c) NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C nach oxidativer Vorbehandlung. d) NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C nach reduktiver Vorbehandlung.



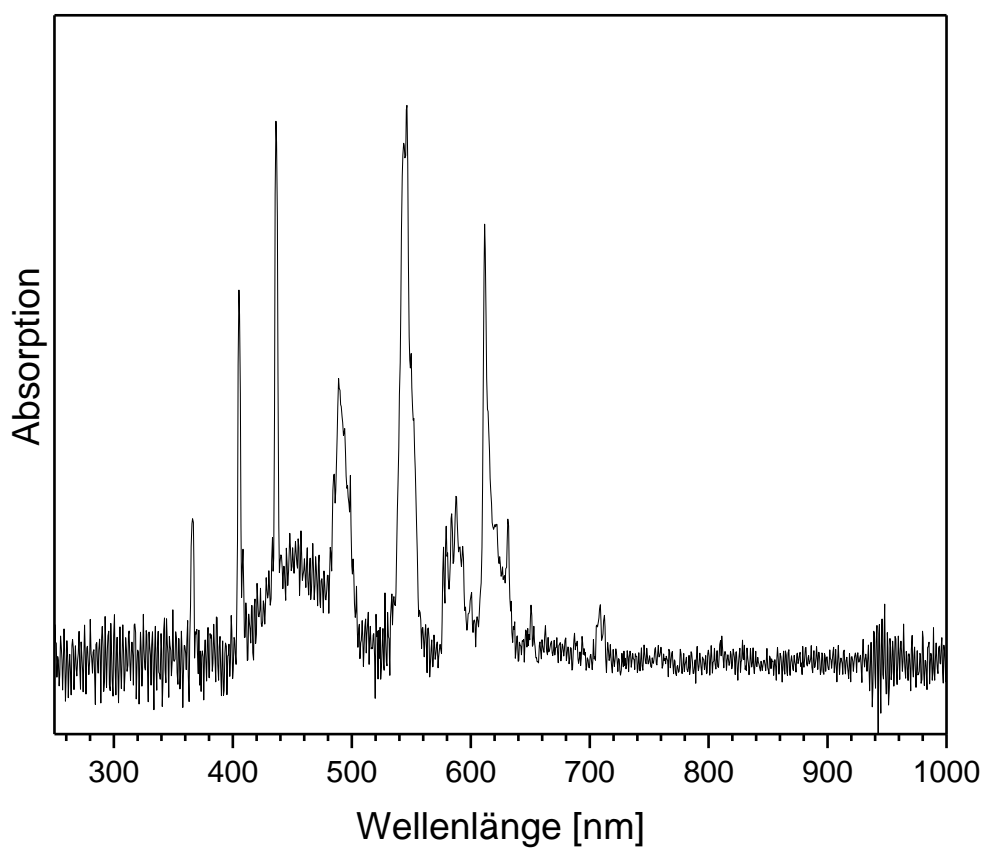
**Abbildung A 22:** Mittels FT-IR-Gasphasenanalyse gemessene NO- (hellgrün), NO<sub>2</sub>- (grün) und NO<sub>x</sub>-Konzentration (schwarz) während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung in die 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>-Probe. a) NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C nach oxidativer Vorbehandlung. b) NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C nach reduktiver Vorbehandlung. c) NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C nach oxidativer Vorbehandlung. d) NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C nach reduktiver Vorbehandlung.



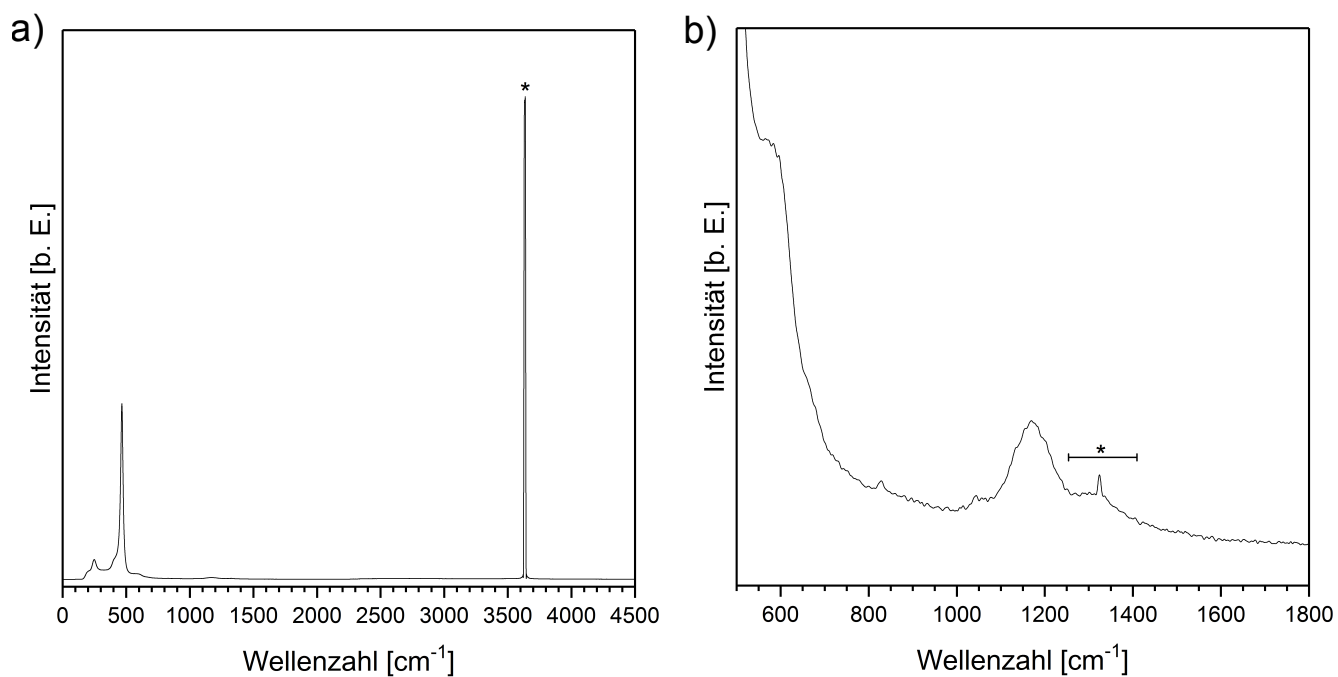
**Abbildung A 23:** Mittels FT-IR-Gasphasenanalyse gemessene NO- (hellgrün), NO<sub>2</sub>- (grün) und NO<sub>x</sub>-Konzentration (schwarz) während der NO<sub>x</sub>-Desorptionsexperimente der 1 Gew.-% Pt/CeO<sub>2</sub>-Proben. a) NO<sub>x</sub>-Desorption nach oxidativer Vorbehandlung und 60 Minuten NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. b) NO<sub>x</sub>-Desorption nach reduktiver Vorbehandlung und 60 Minuten NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. c) NO<sub>x</sub>-Desorption nach oxidativer Vorbehandlung und 60 Minuten NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. d) NO<sub>x</sub>-Desorption nach reduktiver Vorbehandlung und 60 Minuten NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C.



**Abbildung A 24:** Mittels FT-IR-Gasphasenanalyse gemessene NO- (hellgrün), NO<sub>2</sub>- (grün) und NO<sub>x</sub>-Konzentration (schwarz) während der NO<sub>x</sub>-Desorptionsexperimente der 1 Gew.-% Pd/CeO<sub>2</sub>-Proben. a) NO<sub>x</sub>-Desorption nach oxidativer Vorbehandlung und 60 Minuten NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. b) NO<sub>x</sub>-Desorption nach reduktiver Vorbehandlung und 60 Minuten NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. c) NO<sub>x</sub>-Desorption nach oxidativer Vorbehandlung und 60 Minuten NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C. d) NO<sub>x</sub>-Desorption nach reduktiver Vorbehandlung und 60 Minuten NO/NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bei 30°C.



**Abbildung A 25:** UV-Vis-Spektrum des MgO, nachdem MgO als Weißstandard mit angeschaltetem Raumlicht vermessen wurde.



**Abbildung A 26:** Raman-Spektrum des oxidativ behandelten Ceroxids. Die mit \* markierten Signale sind durch den roten Laser des DRIFT-Spektrometers verursacht. a) Gesamter gemessener Bereich. b) Vergrößerte Darstellung des Bereichs 500–1800  $\text{cm}^{-1}$ .

---

## B Wissenschaftlicher Lebenslauf

---

### Persönliche Angaben

---

Name: Anastasia Filtschew  
Geburtsdatum/-ort: 20. Mai 1988 in Taboschar (Tadschikistan)  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### Berufserfahrung

---

seit 03/2014	<b>Wissenschaftliche Mitarbeiterin</b> des Eduard-Zintl-Instituts, Technische Universität Darmstadt Fachbereich Physikalische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. C. Hess Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft
06/2011–03/2013	<b>Studentische Hilfskraft</b> des Eduard-Zintl-Instituts, Technische Universität Darmstadt Fachbereich Physikalische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. C. Hess
11/2010–02/2011	<b>Studentische Hilfskraft</b> des Eduard-Zintl-Instituts, Technische Universität Darmstadt Fachbereich Physikalische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. C. Hess

### Studium

---

04/2012–02/2014	<b>Master of Science Chemie</b> , Technische Universität Darmstadt Thesis: Spektroskopische Untersuchungen an Cerdioxid-Materialien
04/2008–10/2011	<b>Bachelor of Science Chemie</b> , Technische Universität Darmstadt Thesis: Stickstoffdioxid-Einspeicherung in Cerdioxid-haltigen Materialien
10/2007–03/2008	<b>Bachelor of Science Chemie</b> , Leibniz Universität Hannover

Anastasia Filtschew  
Mühlthal, 28. März 2018